

Resumen

El principal objeto del presente trabajo es la determinación del diagrama Presión-Volumen-Temperatura del tetrabromuro de carbono mediante un dilatómetro en presión y la determinación experimental del diagrama de fases binario del sistema $\text{Cl}_3\text{BrC}-\text{Br}_4\text{C}$ mediante técnicas de análisis térmico y difracción de rayos X.

El objetivo de ambas determinaciones experimentales es mostrar que, a partir de diagramas de fases binarios es posible inferir propiedades de los compuestos puros en un dominio de presión diferente a aquél en que ha sido determinado el sistema binario.





Sumario

SUMARIO	III
CAPÍTULO I : INTRODUCCIÓN	I-1
I.1 Compuestos puros	I-1
I.1.1 Diagramas PVT	I-1
I.1.2 Función de Gibbs	I-5
I.1.3 Concepto de monotropía y enantiotropía	I-10
I.2 Sistemas binarios	I-13
I.2.1 Definición de un cristal mixto.	I-13
I.2.2 Estabilidad de un cristal mixto.	I-14
I.2.3 Concepto de Isomorfismo	I-17
I.2.4 Concepto de Isodimorfismo	I-19
CAPÍTULO II : TÉCNICAS EXPERIMENTALES	II-23
II.1 Técnicas calorimétricas	II-23
II.1.1 Dispositivo experimental: <i>TA (termoanalizador)</i>	II-23
II.1.2 Condiciones experimentales	II-25
II.1.3 Análisis de los resultados calorimétricos.	II-26
II.2 Técnicas difractométricas	II-28
II.2.1 Dispositivo experimental: <i>Difractómetro INEL</i>	II-28
II.2.2 Condiciones experimentales	II-29
II.2.3 Análisis de las medidas difractométricas	II-30
II.3 Técnicas dilatométricas de alta presión	II-31
II.3.1 Dispositivo experimental: <i>Dilatómetro de alta presión</i>	II-31
II.3.2 Condiciones experimentales	II-33
II.3.3 Análisis de las medidas dilatométricas de alta presión	II-34
CAPÍTULO III : COMPUESTOS PUROS	III-36
III.1 Introducción	III-36
III.2: Bromotriclorometano (Cl_3BrC)	III-38
III.2.1. Secuencia de fases a presión atmosférica.	III-38
III.2.2. Características cristalográficas	III-39
III.2.3 Diagrama PVT	III-39
III.3 Tetrabromuro de carbono (Br_4C)	III-43
III.3.1. Secuencia de fases a presión atmosférica.	III-43
III.3.2. Características cristalográficas	III-43
III.3.3 Determinación del diagrama PVT	III-46



CAPÍTULO IV : SISTEMA BINARIO IV-53

IV.1 Introducción	IV-53
IV.2 Preparación de las muestras.....	IV-53
IV.3 Medidas calorimétricas	IV-54
IV.4 Medidas difractométricas.....	IV-57
IV.5 Diagrama T-X experimental.....	IV-59
IV.6 Concepto de isomorfismo e interpretación del diagrama binario.....	IV-61

CAPÍTULO V : CONCLUSIONES V-65**CAPÍTULO VI : COSTES DEL PROYECTO Y PRESUPUESTO** VI-67**CAPÍTULO VII : IMPACTO AMBIENTAL Y MEDIDAS DE SEGURIDAD** VII-68

VII.1 Seguridad e impacto ambiental del tetrabromuro de carbono	VII-68
VII.1 Seguridad e impacto ambiental del bromotriclorometano.....	VII-71



Capítulo I : Introducción

I.1 Compuestos puros

I.1.1 Diagramas PVT

El estudio de los diagramas Presión-Volumen-Temperatura (PVT) se produce como consecuencia de la necesidad de determinar el comportamiento de los sistemas termodinámicos.

Un sistema que se encuentre en un estado de equilibrio termodinámico podrá definirse en función de unas variables macroscópicas independientes del tiempo, llamadas variables termodinámicas. El número de variables que tendrá nuestro sistema termodinámico será tres: la presión (P), el volumen (V) y la temperatura (T).

A nivel experimental considerando dos de estas variables como independientes y, una vez fijadas éstas, se obtiene que la tercera está perfectamente definida. Este hecho empírico implica que existe una relación entre estas variables, llamada ecuación de estado:

$$P = f(T, V)$$

Esta ecuación define una superficie en un espacio P, V y T, tal y como se muestra en la *figura I.1*.

Si, de alguna manera, estas variables sufren una modificación, diremos que nuestro sistema ha sufrido un cambio de estado y si las propiedades físico-químicas son homogéneas en todo el sistema, se puede decir que nos encontramos en una *fase* determinada.

Las fases que presentan los sistemas más comunes son: sólida, líquida y gas o vapor.



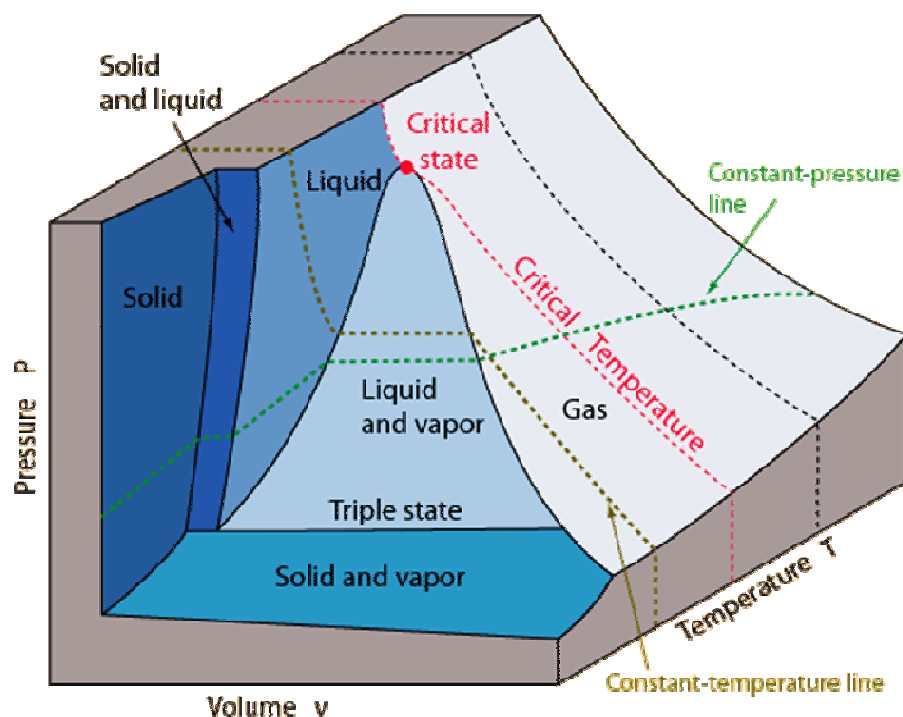


Figura I.1: Superficie PVT

La representación en tres dimensiones de las variables termodinámicas mostradas en la figura I.1 nos permite determinar, dados un par de valores escogidos entre la presión, el volumen y la temperatura, como se comportará nuestro sistema y en que fase (o fases) se encontrará.

La determinación experimental de la superficie PVT de una sustancia se puede obtener a partir de un diagrama de presión-volumen para diferentes temperaturas. Este fue el método empleado por Andrews¹, que fue el primero en representar un diagrama PV para una sustancia, concretamente para el CO₂.

¹ Andrews T, *On the continuity of the gaseous and liquid states of matter*. Proceedings of the Royal Society of London, 18, 42-45. (1869)



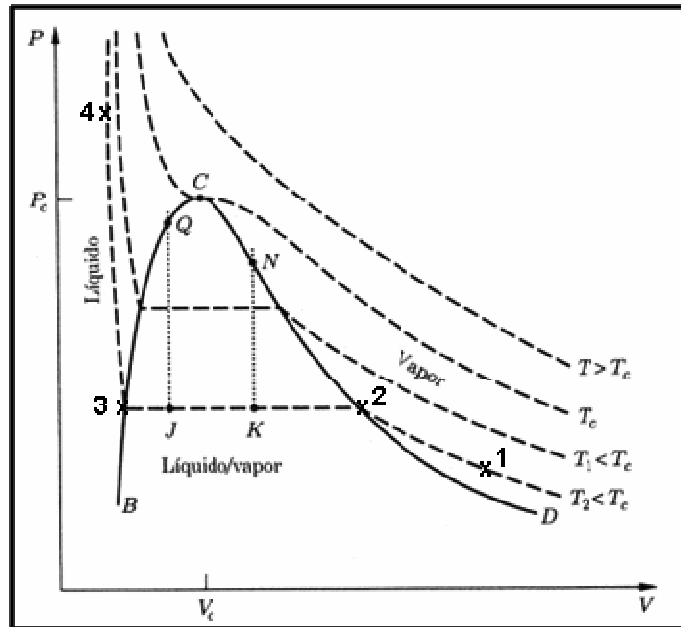


Figura I.2: Diagrama P-V donde se observan las curvas isotérmicas.

En la figura I.2, se muestra el diagrama PV determinado por Andrews para el CO_2 , en sus fases fluidas. Para un determinado rango de temperaturas, la compresión isotérmica de un gas o vapor, por ejemplo desde el estado 1 producirá un aumento de su presión hasta llegar a un estado 2. A partir de este estado una posterior reducción de volumen producirá la conversión progresiva de vapor en líquido que coexisten a igual presión y temperatura hasta que se produce la condensación total del vapor, estado 3, en el que toda la sustancia se encuentra en fase líquida. Si se sigue comprimiendo el líquido la presión aumentará considerablemente como muestra el segmento 3-4 de la figura debido a la menor compresibilidad de la fase líquida respecto a la fase vapor.

Como puede observarse en la figura I.2, similares evoluciones en el comportamiento de la sustancia se obtienen para temperaturas superiores hasta llegar a la denominada isoterma crítica. A partir de esta temperatura la sustancia no se puede licuar mediante una compresión isoterma encontrándose en todo momento en una fase gaseosa.

Por tanto a temperaturas altas (figura I.1) la sustancia, dependiendo del volumen ocupado, puede encontrarse en fase líquida, vapor o gas o bien presentar una coexistencia de fases líquido+vapor.



A temperaturas suficientemente bajas una compresión de la sustancia desde la fase vapor permitirá observar además de la secuencia de fase ya comentada (vapor, líquido + vapor, líquido), la transformación de líquido a sólido a presiones elevadas. Análogamente a la transición de vapor a líquido, la transformación de líquido a sólido tiene lugar a una presión determinada que es función únicamente de la temperatura a la que se encuentra. Una vez transformado todo el líquido en sólido, una posterior compresión de este produce un enorme aumento de la presión debido a la baja compresibilidad del sólido.

La temperatura triple (*figura I.1*) marcará el límite para la obtención de la secuencia de fases vapor \rightarrow líquido + vapor \rightarrow líquido \rightarrow líquido + sólido \rightarrow sólido, mediante una compresión isoterma. A temperaturas inferiores la compresión de vapor induce a una posición determinada la aparición del sólido, que coexiste con el vapor hasta su total transformación. Posteriores reducciones isotermas del volumen únicamente aumentan la presión del sólido.

Dado que consideramos un sistema con dos grados de libertad, también podríamos construir una superficie observando los cambios de la sustancia mediante modificaciones de su temperatura en régimen isóbaro.

La superficie PVT representada en la *figura I.1*, sería representativa de una sustancia que presenta únicamente los tradicionales estados de agregación o fases, como sería el caso del CO_2 . Dado que el número de variables independientes del sistema es 2, podemos trabajar a través del diagrama denominado Presión-Temperatura (PT) de la sustancia. Este es una proyección de la superficie PVT en un plano de presión y temperatura como se muestra en la *figura I.3*.

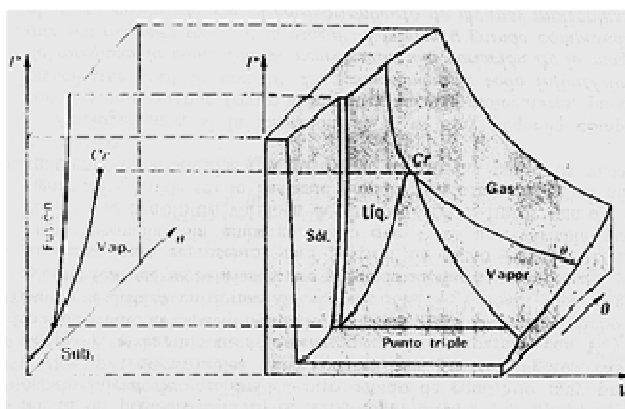


Figura I.3: PVT del CO_2 y proyección bidimensional en el plano PT para una sustancia.



En el diagrama PT, *figura I.4*, podemos observar los dominios monofásicos separados por las curvas de transición o coexistencia de fases.

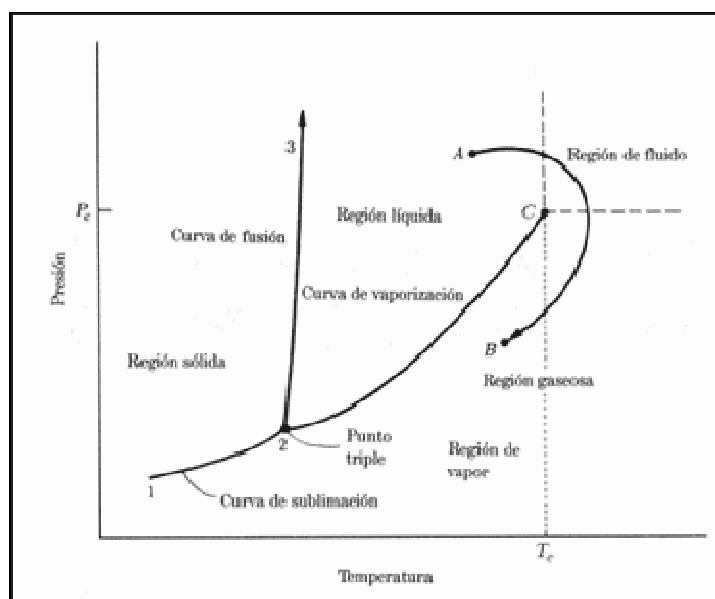


Figura I.4: Diagrama PT para una sustancia como el CO_2 .

En general las superficies de muchas sustancias presentan un aspecto más complejo que el mostrado en las anteriores figuras debido al fenómeno de la alotropía o polimorfismo. Este fenómeno consiste en la existencia de más de una fase sólida, aplicándose el término de la alotropía a compuestos atómicos y el de polimorfismo a compuestos moleculares (*figura I.5*).

I.1.2 Función de Gibbs

Para poder hacer un estudio de la estabilidad termodinámica de cualquier fase, se debe introducir el concepto de función de Gibbs (G), o energía libre, que es la función termodinámica que establece que fase es estable en unas determinadas condiciones de presión y temperatura.



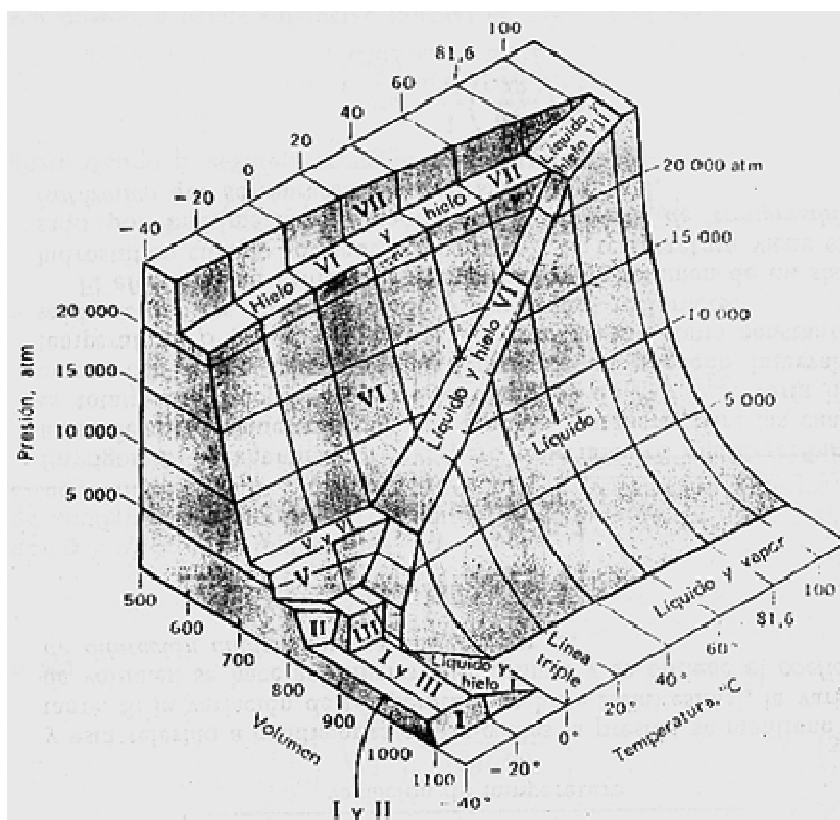


Figura I.5: PVT del agua

La función de Gibbs es una función extensiva, por tanto para poder tener una función que no dependa de la cantidad de materia del sistema se trabaja con la función de Gibbs molar, que tendrá unidades de energía / mol.

La función de Gibbs molar es función de las variables P y T que determinan el estado de equilibrio y está definida como,

$$G(P,T) = H(P,T) - T \cdot S(P,T)$$

donde H y S son la entalpía y la entropía molares respectivamente.

En un sistema de ejes P, T y G, la función de Gibbs viene representada por una superficie, tal y como se muestra en la figura I.6, donde se han representado las funciones de Gibbs molares correspondientes a dos fases que hemos denominado α y β .



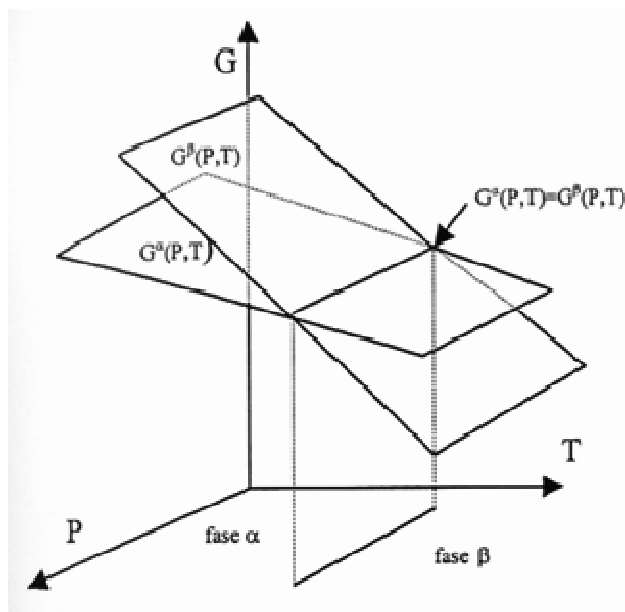


Figura I.6: Representación de la función $G(P,T)$

Bajo unas condiciones de presión y temperatura, una fase es estable si cumple que su función de Gibbs molar es mínima. Por tanto en la *figura I.6*, podemos distinguir un rango de presiones y temperaturas (zona izquierda) para el cual $G^{\alpha}(P,T) < G^{\beta}(P,T)$ y por consiguiente la fase estable para estos valores de presión y temperatura será la fase α . Análogamente obtendremos otro rango de presiones y temperaturas (zona derecha) en el que $G^{\beta}(P,T) < G^{\alpha}(P,T)$, y por tanto la sustancia se encontrará en fase β . La intersección de ambas superficies indica que existe una serie de estados con valores de presión y temperatura relacionados por la ecuación correspondiente a la curva de intersección para los cuales $G^{\alpha}(P,T) = G^{\beta}(P,T)$. Puesto que ambas funciones de Gibbs molares son iguales, la sustancia verifica los criterios de estabilidad tanto si se encuentra en su totalidad en fase α o fase β o bien coexisten en diferentes proporciones ambas fases. La proyección de la curva de intersección de las superficies de Gibbs molares en un plano PT nos da la coexistencia de fases que evidentemente coincide con la proyección correspondiente de la superficie PVT en dicho plano.

Dado que experimentalmente, para la obtención de la superficie PVT o diagrama de fase de una sustancia, consideramos cambios en régimen isóbaro e isoterma representaremos la proyección de la *figura I.6* en dos planos, uno de presión constante (*figura I.7 a*) y otro de temperatura constante (*figura I.7 b*)



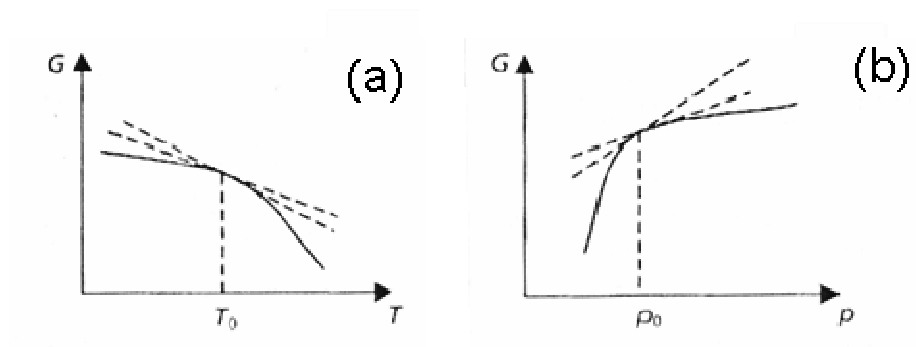


Figura 1.7: (a) Plano GT a $P_0 = Ct$ y (b) Plano GP a $T_0 = Ct$

Dada una fase, la diferencia entre los valores de la función de Gibbs molar correspondientes a dos estados de equilibrio infinitamente próximos viene dada por:

$$dG = -SdT + VdP$$

de donde deducimos que:

$$S = \left(\frac{\partial G(T, P)}{\partial T} \right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial G(T, P)}{\partial P} \right)_T$$

La entropía y el volumen molar en un estado corresponden a las pendientes de las curvas de Gibbs en las figuras 1.8 a y 1.8 b respectivamente. En el punto de transición, la diferencia de las pendientes de las curvas $G^\alpha(P, T)$ y $G^\beta(P, T)$ indican que existe una discontinuidad tanto en el volumen como en la entropía de la sustancia (figura 1.8).

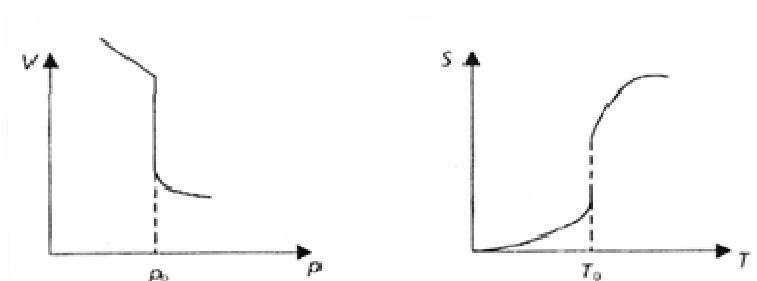


Figura 1.8: Representación del volumen molar y la entropía



Atendiendo a la clasificación de Ehrenfest, las transiciones de fase que presentan las anteriores características, se les denomina de primer orden, debido a la existencia de discontinuidades en la primera derivada de la función de Gibbs. Dentro de esta clasificación se engloban las transiciones de estado introducidas en el apartado I.1 y las transiciones entre formas polimórficas que se tratarán en este proyecto.

A partir de la definición de función de Gibbs molar $G(P,T) = H(P,T) - T \cdot S(P,T)$ y la igualdad de sus valores en el punto de transición obtenemos la relación entre variación de la entropía molar y la variación de la entalpía molar o calor de cambio de fase:

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} = T_{\alpha \rightarrow \beta} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$$

La relación existente entre estas magnitudes y el valor de la pendiente $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ de la transición representada en el plano PT, viene dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta v}$$

Las transiciones de fases sólido \rightarrow Vapor (sublimación), Líquido \rightarrow Vapor (vaporización) y sólido \rightarrow líquido (fusión) son procesos endotérmicos, es decir $\Delta H > 0$. Además en el punto de transición el volumen molar del vapor es superior al del líquido o el sólido correspondiente, según se considere procesos de vaporización o sublimación, y consecuentemente $\Delta v > 0$. Por tanto las pendientes correspondientes a estas transiciones de fases son positivas. En el caso de la fusión, en general el volumen molar del líquido es superior al del sólido, por lo que las pendientes de las curvas de fusión son positivas. Existen excepciones como el agua, el galio o el arsénico que presentan fases sólidas menos densas que la correspondiente fase líquida y por tanto curvas de fusión de pendiente negativa.

Similares análisis pueden realizarse en el caso de transiciones de fase entre formas polimórficas.

Para concluir con este apartado, introduciremos el concepto de enantiotropía y monotropía frecuentemente empleado a la hora de establecer relaciones entre fases polimórficas de los compuestos.



I.1.3 Concepto de monotropía y enantiotropía

Podemos definir que entre dos fases α y β existe una relación de enantiotropía cuando la temperatura de transición entre estas dos fases es inferior a las correspondientes a sus temperaturas de fusión.

En condiciones de presión constante, tal y como se muestra en la *figura I.9*, para temperaturas bajas la fase estable será la fase β , hasta que alcancemos la temperatura de transición $T^{\beta \rightarrow \alpha}$ a partir de la cual la fase α es la estable. Un posterior calentamiento de la fase α produce su fusión a $T^{\alpha \rightarrow L}$ temperatura a partir de la cual el líquido es la fase estable. En este caso es posible obtener la misma secuencia de fases en un enfriamiento ($L \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$) que en un calentamiento ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow L$). Por consiguiente las transiciones de fase son reversibles. La fusión de β tendrá lugar en el dominio de estabilidad de la fase α , por tanto se tratará de una transición metaestable

Entre dos fases α y β , existirá una relación de monotropía cuando la temperatura de transición entre ambas tenga lugar a una temperatura superior a la de sus respectivas fusiones. La temperatura de transición entre ambas se encontrará en el dominio de estabilidad la fase L, como muestra la *figura I.10*.

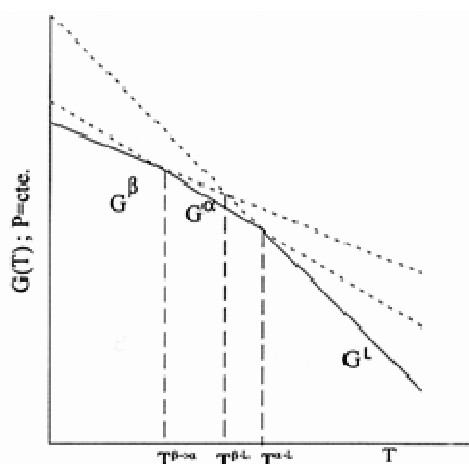


Figura I.9: Relación de enantiotropía entre fases



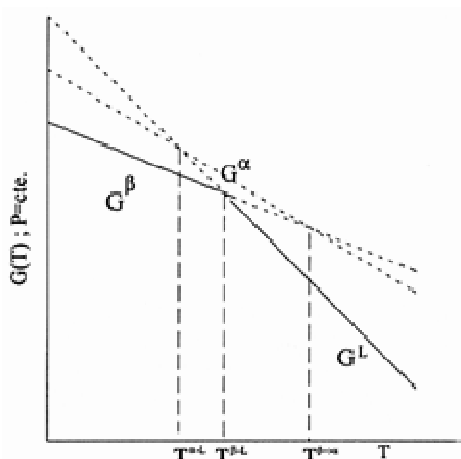


Figura I.10: Relación de monotropía entre fases

La fase α es metaestable en todo el rango de temperaturas representado, pero es posible formar fase α si se subenfía suficientemente la fase L, y si la sustancia es capaz de mantenerse en esta fase metaestable, medir la fusión de la fase α . A diferencia del caso de enantiotropía, no podremos observar la transición de $\alpha \rightarrow \beta$, ya que se produce en el dominio de estabilidad de la fase L.

Las regiones de estabilidad en temperatura de cada fase, pueden cambiar con la presión. Un ejemplo de un diagrama P-T en el que las fases α y β siempre muestran una relación de monotropía, se muestra en la figura I.11.

Pero también las relaciones de monotropía o enantiotropía entre las fases existentes pueden cambiar con la presión, como en el caso que se muestra en la figura I.12.

En todos los planos isóbaros con presiones mayores que el punto triple $\alpha\beta\text{L}$ tendremos una relación de monotropía de α y β . Para planos isóbaros menores, la relación entre fases será enantiotrópica. En la figura I.13 se observan las funciones de Gibbs para cada caso.



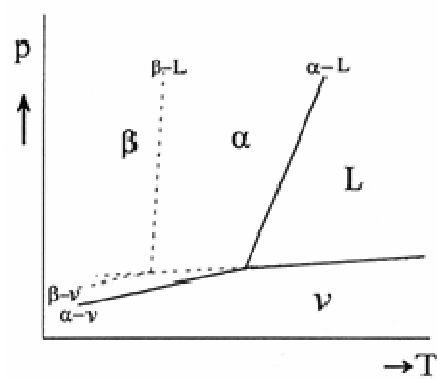


Figura I.11: Diagrama P - T para dos fases monótropas en todo el rango de presiones.

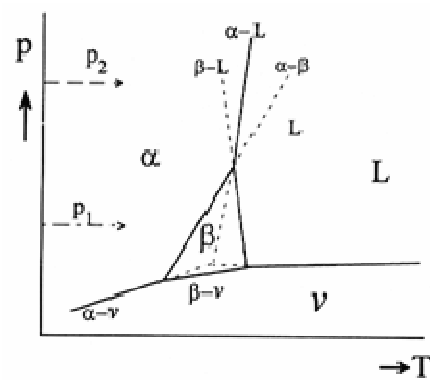


Figura I.12: Transición de monotropía (P_2) a enantiotropía (P_1)

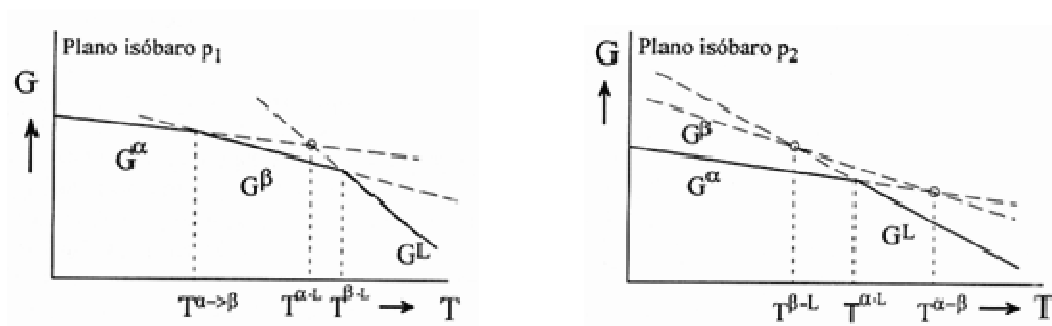


Figura I.13: Funciones de Gibbs para cada relación entre fases α y β



I.2 Sistemas binarios

I.2.1 Definición de un cristal mixto.

Análogamente a como ocurre en los metales, los materiales orgánicos pueden formar soluciones sólidas que, por semejanza con aquéllos denominamos aleaciones moleculares o cristales mixtos (*figura I.14*). De manera similar a como acontecía con los compuestos puros las aleaciones moleculares experimentan cambios de fase al modificar la temperatura y/o la presión, siendo también en este caso la teoría de Gibbs la que establece las condiciones por el equilibrio y estabilidad de las diferentes fases.

Las aleaciones moleculares binarias se obtienen mediante la sustitución de moléculas de solvente por moléculas de soluto obteniéndose un material homogéneo con diferentes proporciones de los compuestos constituyentes. Si mezclamos dos compuestos puros A y B, cada aleación vendrá caracterizada por la fracción molar X de uno de los compuestos puros, A_{1-X}B_X .

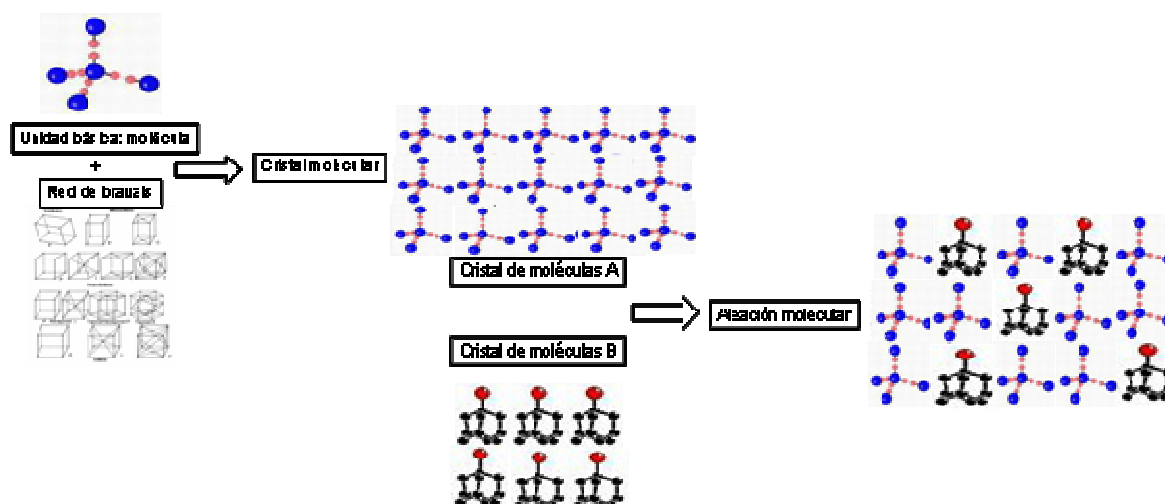


Figura I.14: Cristal y aleación molecular

En condiciones isobaras, las regiones de estabilidad de las diferentes fases se representan en un diagrama de fases temperatura – concentración (T, X).



Consideraremos en primer lugar las condiciones bajo las cuales un cristal mixto o aleación molecular es estable para pasar a continuación a analizar el formalismo de los diagramas de fase binarios.

I.2.2 Estabilidad de un cristal mixto.

La problemática de la formación y estabilidad de un cristal mixto, cuyo formalismo es $A_{1-x}B_x$, radica en si las moléculas de los compuestos puros A y B compartirán una estructura común bajo unas condiciones determinadas de temperatura y presión. Intrínsecamente unido a este hecho, están los dominios de las fases que se formen en función de la concentración.

Las medidas se han realizado sobre muestras aproximadamente a la misma presión, por tanto solo tendremos nuestro sistema termodinámico descrito por dos variables: temperatura y concentración.

Desde un punto de vista termodinámico, un cristal mixto es una fase homogénea con su función de Gibbs molar asociada, en la que existe una variable más para definirla, aparte de la presión y la temperatura, la concentración molar X. Puesto que trabajaremos en condiciones prácticamente isobaras, consideraremos únicamente la dependencia en la función de Gibbs molar con la concentración y la temperatura.

La forma más simple de representar la función de Gibbs molar de un cristal mixto que se encuentra en una fase α es:

$$G(T,X)^\alpha = G(T,X)^{\text{ideal},\alpha} + G(T,X)^{\text{exceso},\alpha}$$

donde el término $G(T,X)^{\text{ideal},\alpha}$ tiene dos contribuciones, una contribución puramente de mezcla mecánica, definida por una función de Gibbs molar correspondiente a una situación ideal en la que las moléculas de A y B son totalmente intercambiables sin que haya variación de la energía interna del cristal resultante y otra contribución entrópica, debida a que la propia formación del cristal conlleva un aumento de la entropía total, ya que aumenta el desorden, por el hecho de la propia substitución de una molécula por otra.



Estos términos se expresan matemáticamente de la manera siguiente:

$$G^{\text{ideal},\alpha}(X,T) = G^{\text{mezcla mecánica},\alpha}(X,T) + G^{\text{entrópico},\alpha}(X,T)$$

donde,

$$G^{\text{mezcla mecánica},\alpha}(X,T) = (1-X) \cdot G^{\alpha}_A(T) + X \cdot G^{\alpha}_B(T)$$

$$G^{\text{entrópico},\alpha}(X,T) = R \cdot T \cdot \text{LN}(X), \text{ definiendo como } \text{LN}(X) = (1-X) \cdot \ln(1-X) + X \cdot \ln(X)$$

y siendo $G^{\alpha}_A(T)$ y $G^{\alpha}_B(T)$ los valores de las funciones de Gibbs molares correspondientes a los compuestos puros a la misma temperatura que el cristal mixto.

La representación gráfica de esta función a una temperatura determinada T_0 se muestra en la *figura I.15*.

El término $G(T,X)^{\text{exceso},\alpha}$ representa la desviación de la energía de Gibbs respecto a la que correspondería a un cristal mixto ideal de igual concentración a la del cristal molecular.

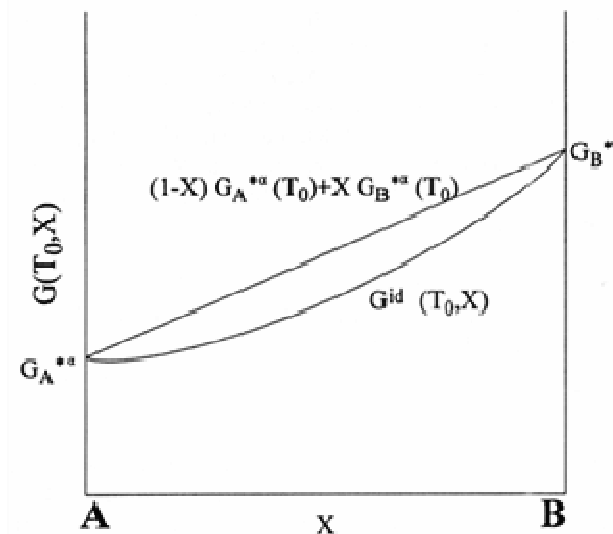


Figura I.15: Representación del término G^{ideal} en función de la concentración para una temperatura T_0 .

La estabilidad del cristal mixto se dará siempre que la función de Gibbs sea convexa, o lo que es lo mismo, que tenga un mínimo respecto la concentración.

Matemáticamente deberá cumplir que:



$$\left(\frac{\partial^2 G(P, T, X)}{\partial X^2} \right)_{PT} > 0$$

Esta condición de estabilidad es necesaria, pero no suficiente. Para asegurar la estabilidad de la aleación, aparte del criterio anteriormente mencionado, se debe cumplir que la función de Gibbs molar de una fase dada sea la mínima de las funciones de Gibbs molares que puedan existir para las diferentes fases.

Como se observa en el ejemplo siguiente (*figura I.16*), a la temperatura T_0 , se tiene una única función de Gibbs molar para los cristales mixtos en fase α presentando un rango de composiciones en el que no se cumple el criterio de estabilidad de convexidad.

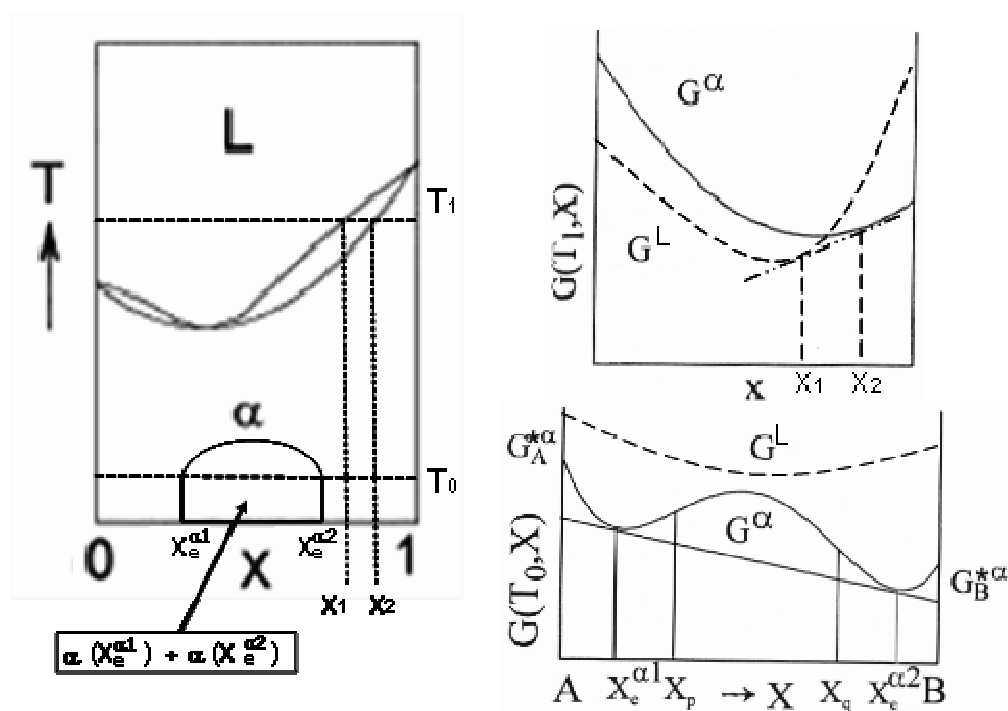


Figura I.16: Diagrama de fases binario y distribución de las funciones de Gibbs a dos temperaturas T_1 y T_0

Entre los puntos X_p y X_q la aleación no es estable ya que su derivada segunda respecto a la concentración es negativa.

Entre las concentraciones $X_e^{\alpha 1}$ y $X_e^{\alpha 2}$, se verifica el anterior criterio pero la función de Gibbs molar más estable es la combinación lineal de los valores de las funciones de Gibbs



molares correspondientes a las concentraciones $X_e^{\alpha 1}$ y $X_e^{\alpha 2}$ y tendremos una coexistencia de dos fases con esas mismas concentraciones.

En la figura I.16 a la temperatura T_1 existe una coexistencia de dos fases α y L en el rango de concentraciones comprendido entre X_1 y X_2 . En este caso para cada fase hay una función de Gibbs molar, $G^\alpha(X, T_1)$ y $G^L(X, T_1)$, para concentraciones situadas en el rango $0 \leq X \leq X_1$, la función de Gibbs correspondiente a la fase L es inferior a la correspondiente a la fase α y consecuentemente las aleaciones de este rango se encontrarán en fase L. Análogamente las concentraciones situadas entre $X_2 \leq X \leq 1$ se encontrarán en fase α . Para concentraciones situadas entre X_1 y X_2 , tanto $G^\alpha(X, T_1)$ como $G^L(X, T_1)$ son superiores a la energía de Gibbs que se obtendría mediante una combinación lineal de las mismas apareciendo un rango de coexistencia de fases.

Por consiguiente establecer un diagrama de fases binario, permite conocer el grado de sincristalización de una pareja de compuestos puros. No obstante, sería interesante establecer que características deben presentar las moléculas de dos cristales moleculares puros para que puedan compartir una misma estructura cristalina o formar un cristal mixto. Uno de los requisitos ya introducido por Kitaigorodsky², es la similitud en tamaño y forma de las moléculas constituyentes A y B, así como una similitud en las interacciones moleculares.

I.2.3 Concepto de Isomorfismo

Dos fases asociadas a dos cristales moleculares puros serán isomorfas si pueden ser descritas únicamente por una misma función de Gibbs molar en todo el rango de

² Kitaigorodsky, A.I *Soviet phys. Cryst.*, 24, 454, (1957)



concentraciones. Esta definición de Haget³ et al. se basa en utilizar la continuidad de las propiedades termodinámicas y cristalográficas del cristal, como pueden ser la función de Gibbs molar, entalpía molar y los parámetros de red. Esta definición de isomorfismo no impide la existencia de fases metaestables.

Para estudiar el isomorfismo se pueden tratar tres casos representativos como los que se observan en la *figura I.17*.

En la figura (a) vemos unos compuestos que tienen miscibilidad total en fase α . Se formará una única fase entre ellos para todo el rango de concentraciones y sólo se necesitará una función de Gibbs para describirla. Desde el punto de vista cristalográfico, se observa como los parámetros de red evolucionan continuamente a partir de los parámetros correspondientes a los compuestos puros A y B, a lo largo de todo el rango de composiciones. Se dice que las fases α de los compuestos A y B son isomorfas.

Si los compuestos tienen miscibilidad parcial, podemos tener dos casos, b) y c). En el caso b) podemos observar que sólo necesitamos una función de Gibbs, para describir el comportamiento del sistema en todo el rango de concentraciones. Aún existiendo un rango de composiciones en el que hay una discontinuidad en los parámetros se puede extrapolar una única función continua entre los parámetros de las concentraciones límite en dicha zona. También en este caso, por tanto se puede hablar de isomorfismo entre las fases α de los compuestos A y B.

En la figura (c) se tiene un caso de no isomorfismo. Se necesitan más de una función de Gibbs para describir el dominio bifásico y la discontinuidad en los parámetros de red es demasiado grande, no pudiéndose encontrar una única función que garantice la continuidad en dicha zona.

³ Haget et al. 14 *Journées d'étude des équilibres entre phases* (1988)



Dado que los compuestos puros pueden presentar varias fases sólidas (polimorfismo), al construir con ellos un sistema binario se pueden estudiar el grado de isomorfismo existente entre las fases sólidas de los compuestos de partida.

Se habla entonces de isopolimorfismo^{4,5}. Para poder explicar este concepto se supondrá un sistema binario en el que existen sólo dos fases cristalinas moleculares, aparte de la fase líquida, es decir isodimorfismo.

I.2.4 Concepto de Isodimorfismo

Se pueden tener básicamente dos situaciones en las que se puede aplicar en cada una de ellas un concepto de isodimorfismo diferente:

→ Isodimorfismo simple, como el representado en la *figura I.18*

Se puede observar que existe una relación de enantiotropía entre las dos fases para todo el rango de concentraciones (todas las temperaturas de transición entre α y β son menores que la fusión de α) y existe sincristalización para un cierto rango de temperaturas. Para la temperatura T_1 existe formación de la fase β en todo el rango de concentraciones, al igual que a la temperatura T_2 existe formación de fase α en todo el rango de concentraciones. Entonces para estas dos temperaturas existirá una única función de Gibbs molar que represente cada una de las dos fases.

⁴ Kofler, L. *Thermomikro-Methoden*, Verlag chemie Viena (1954)

⁵ Oonk H.A.J. et al. *J. Chem. Phys.*, 88, 329 (1991)



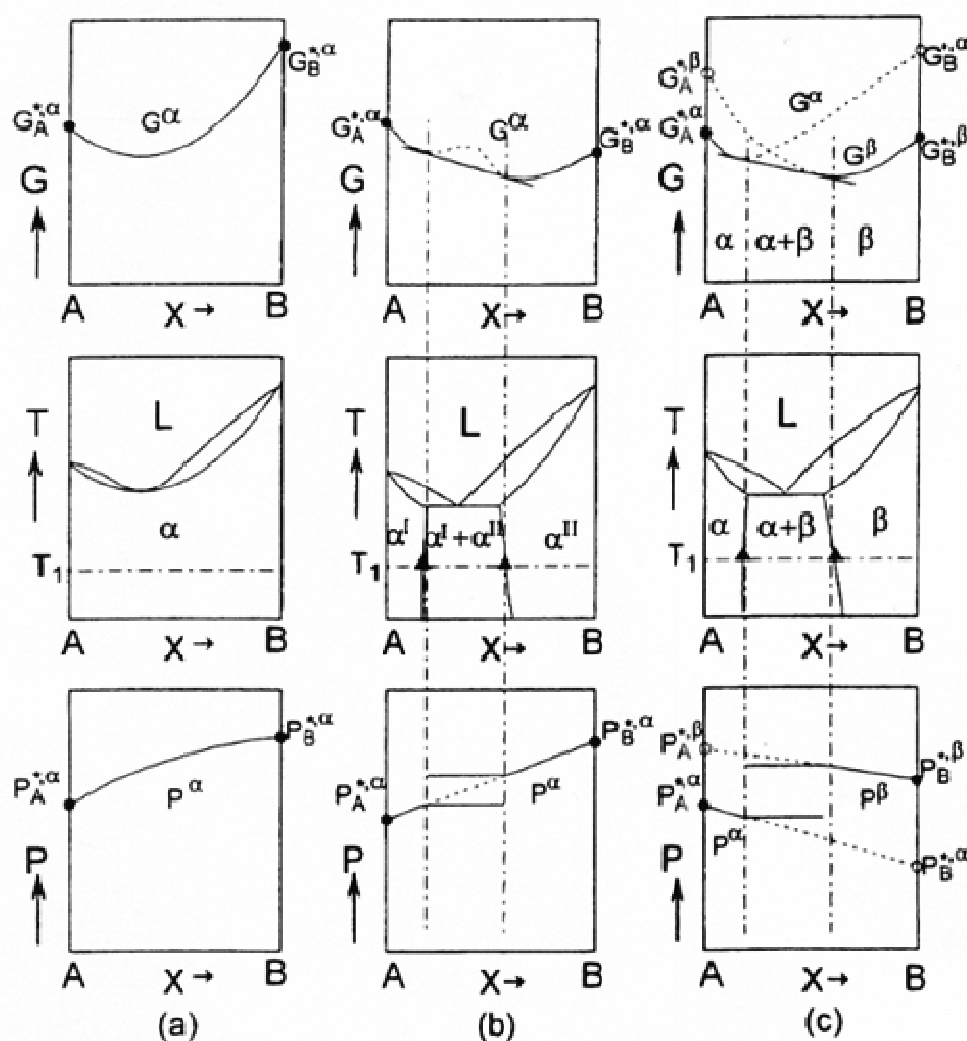


Figura 1.17: Diagramas binarios representando los casos de isomorfismo con miscibilidad total (a), miscibilidad parcial (b) y no isomorfismo (c)

→ Isomorfismo cruzado: como se puede observar en las figuras 1.19 y 1.20 no podremos tener para una temperatura dada una sola fase cristalina para todo el rango de concentraciones. Por tanto será necesario utilizar dos funciones de Gibbs molares una para α y otra para β , existiendo, para un cierto rango de temperaturas, una zona donde una combinación lineal de ellas será la más estable.



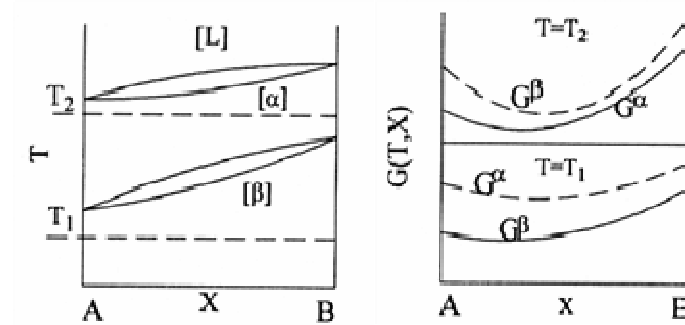


Figura I.18: Isodimorfismo simple entre dos fases α y β

La interpretación del diagrama de fases se puede realizar suponiendo la existencia de dos fases metaestables α en B y β en A, que son isomorfas con las fases estables α en A y β en B, respectivamente. Las disposiciones de las curvas de Gibbs a diferentes temperaturas del diagrama (T,X) y los dominios de equilibrio se muestran en las figuras.

Los dominios bifásicos de la forma $(\alpha + L)$ o $(\beta + L)$ presentan una parte estable y otra metaestable. Los límites de estas últimas serían las temperaturas de fusión de la forma metaestable α del compuesto B y de la forma metaestable β del compuesto A, respectivamente.

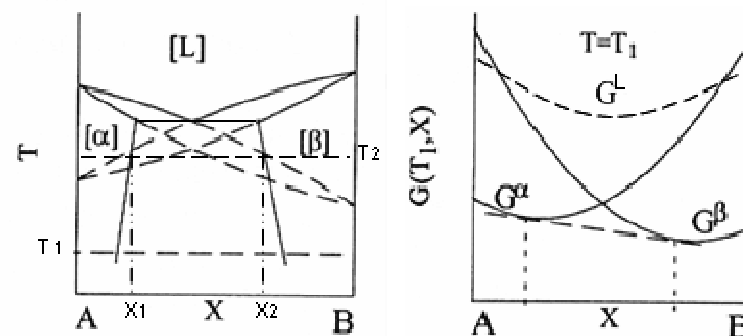


Figura I.19 Isodimorfismo cruzado entre dos fases α y β , mostrando un eutéctico



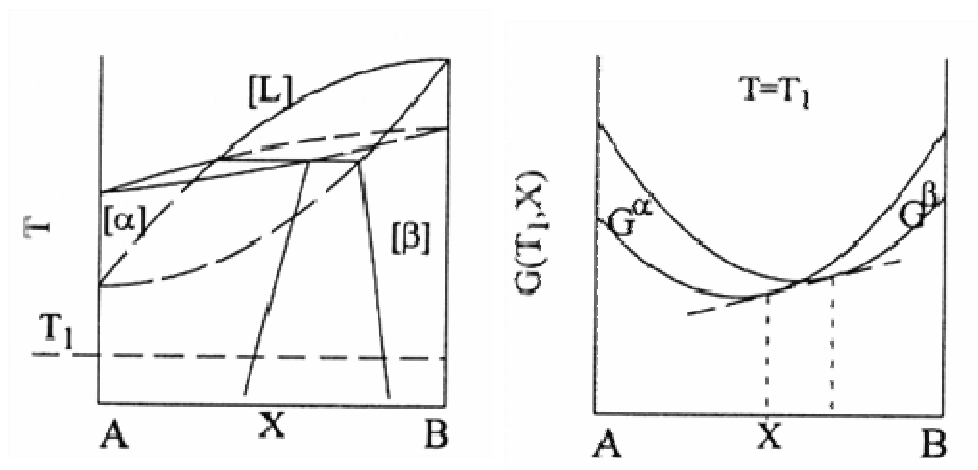


Figura I.20: Isodimorfismo cruzado entre dos fases α y β presentando un peritético



Capítulo II : Técnicas experimentales

En este capítulo se describirán las técnicas utilizadas en la caracterización de algunos de los compuestos presentados en este trabajo. Éstas se dividen en tres tipos: calorimétricas, difractométricas y dilatómetricas de alta presión.

II.1 Técnicas calorimétricas

Con este tipo técnicas se han determinado las temperaturas y variaciones de entalpías asociadas a las transiciones de fase de los compuestos a analizar a presión ordinaria.

Comenzaremos describiendo el dispositivo experimental, las condiciones experimentales bajo las cuales se realizan las medidas y finalizaremos describiendo el análisis que de ellas se realiza.

II.1.1 Dispositivo experimental: *TA (termoanalizador)*

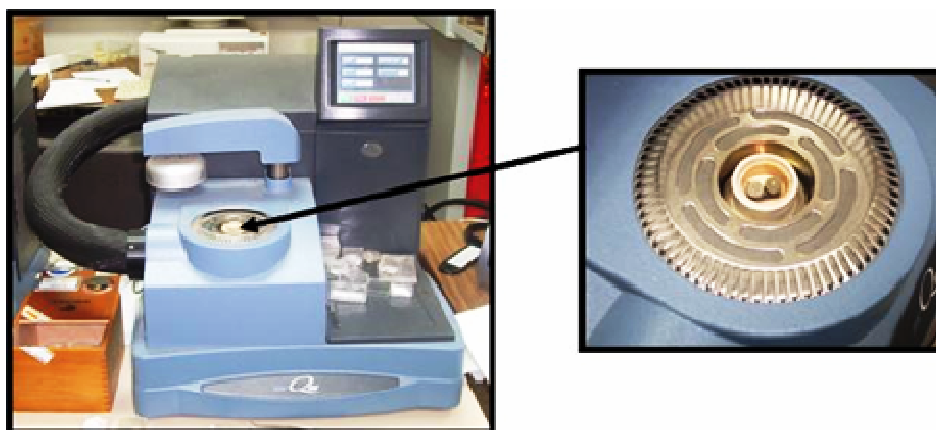


Figura II.1: Calorímetro TA Q100



En la *figura II.1*, se muestra el cabezal de medida formado por un bloque calorimétrico en el que se han dispuesto de forma simétrica los elementos de medida que están constituidos por asociaciones de termopares en serie. Sobre ellos se sitúan las cápsulas, del mismo tipo, una vacía a la que llamaremos referencia y otra con la muestra que se quiere analizar. La conexión entre las asociaciones de termopares de la zona de muestra y la de referencia están conectadas en paralelo entre sí.

El bloque calorimétrico es calentado o enfriado a una velocidad determinada que consecuentemente actúa del mismo modo sobre la muestra y la referencia

En la *figura II.2* se muestra la representación gráfica de la medida realizada sobre una muestra de indio en un rango de temperaturas que incluye la temperatura a la que tiene lugar la fusión. En esta gráfica, que denominaremos *termograma* podemos distinguir dos comportamientos:

→ Si no ocurren transformaciones en la muestra, obtendremos una línea llamada, línea de base.

→ Si ocurren transformaciones en la muestra, como por ejemplo una transición de fase, observaremos la presencia de un pico

Esto ocurre porque el sistema intenta mantener un ritmo de calentamiento para la muestra y para la referencia y al producirse una transición de fase se absorbe o se desprende calor. Por tanto el sistema intentará compensarlo, produciendo un cambio en flujo calorífico de la muestra, quedando reflejado este cambio precisamente en una modificación de la línea de base. En el caso de una fusión, por ejemplo, el sistema absorbe una cantidad de energía que debe ser suministrada por el sistema, si se quiere que la temperatura de las muestras siga el mismo régimen, se producirá un pico en el termograma.

El área del pico representa la entalpía asociada a la transformación analizada y la temperatura de transición se obtiene como la temperatura donde intersectan la línea de base y la máxima pendiente de inicio del pico. Este dispositivo requiere una calibración previa tanto en entalpías como en temperaturas. En nuestro caso se han empleado las correspondientes a la fusión del indio.



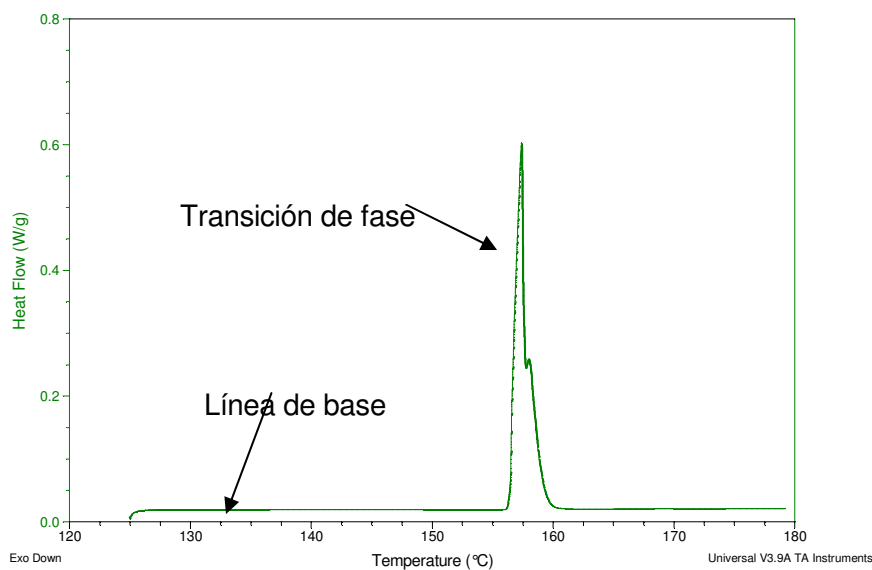


Figura II.2: Termograma de la fusión del In

II.1.2 Condiciones experimentales

El dispositivo se ha empleado para analizar el sistema binario $\text{BrCl}_3\text{C}-\text{Br}_4\text{C}$. Debido a las características físico-químicas de estos compuestos, se han empleado cápsulas de acero herméticas. En la *figura II.3* se muestra la prensa empleada para su cierre y el aspecto del crisol.

Las condiciones operativas de los experimentos han sido las siguientes:

- Rango de temperaturas: -75°C a 100°C
- Peso de las muestras: 30 mg a 60 mg
- Velocidades de calentamiento: 2 K / min



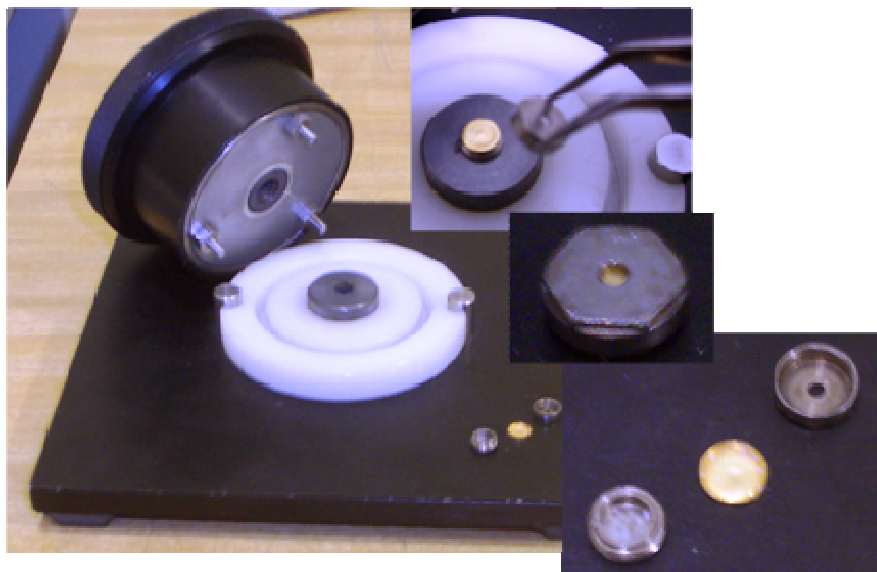


Figura II.3: Crisol y dispositivo de cierre

II.1.3 Análisis de los resultados calorimétricos

El análisis de los termogramas se basa en la determinación de la temperatura y variación de entalpía de una transición de fase de primer orden.

En el caso de los sistemas binarios (A_{1-x}, B_x) se utilizará para el estudio tanto de los compuestos puros como de los cristales mixtos.

En una situación de equilibrio y para un compuesto puro dado, la temperatura de transición de una fase a otra no debería darse en un rango de temperatura, al ser un proceso isoterma. Tal como se muestra en la *figura II.4*, T_0 y T_F deberían ser entonces, iguales. Los factores que contribuyen a que se produzca una anchura en el pico son factores tanto experimentales como la inercia del sistema, como propios de la muestra, como por ejemplo la masa de la muestra o su conductividad térmica, provocando que la transición se produzca en un rango de temperaturas, en las que existe una coexistencia de fases.



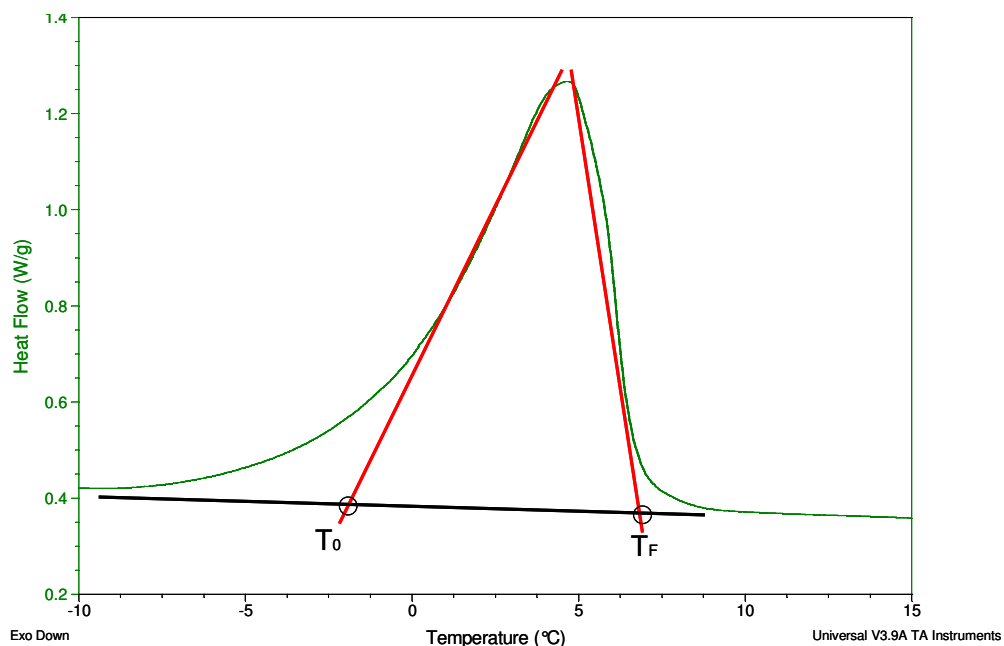


Figura II.4: Determinación de las temperaturas de un pico

Por el contrario, en una aleación la temperatura de inicio y la final no son las mismas, es decir, no es un proceso isoterma. No obstante los factores que producían un ensanchamiento en el pico de transición de los compuestos puros afectarán de manera análoga a las aleaciones formadas entre ellos. Para establecer en estas últimas las temperaturas que corresponden al inicio y final de una transición se ha empleado el método de los “factores de forma”. Éste es un método empírico que se basa en la determinación de las temperaturas T_0 y T_F de una manera gráfica para una transformación en los productos puros tal y como se muestra en la figura II.4., introduciéndose $\Delta T_{\text{puro}} = T_F - T_0$, como el factor de forma de la transformación del compuesto puro.

Entonces para un compuesto puro podremos decir que:

$$T_{\text{transición}} = T_0$$

$$T_{\text{transición}} = T_F - \Delta T_{\text{puro}}$$

Para un cristal mixto $A_{1-x}B_x$, determinaremos de forma análoga la temperatura de inicio del pico, T_0 , y la temperatura final T_F (definida análogamente a la temperatura inicial). Para poder calcular la temperatura final de manera que se puedan igualar condiciones de medida para todas las aleaciones se procederá igual que en el caso de los puros



introduciendo un factor de forma ΔT_X y obteniendo la temperatura final de la transición de fase como $T_{\text{Final}} = T_F - \Delta T_X$

El factor de forma correspondiente a cada concentración, ΔT_X , se puede calcular a partir del factor de forma de los compuestos puros como una contribución lineal de los mismos.

$$\Delta T_X = (1-X) \Delta T_A + X \Delta T_B$$

Así podremos determinar las temperaturas inicial y final de una transición de fase tanto de compuestos puros como de aleaciones con composición X.

II.2 Técnicas difractométricas

Las medidas difractométricas se han realizado mediante difracción de rayos X sobre muestras policristalinas de los compuestos puros y de los cristales mixtos.

En el caso de uno de los compuestos puros, Br_4C , se ha medido la evolución del parámetro de red con la temperatura en las diferentes fases sólidas que presenta a presión atmosférica. Estas medidas permiten obtener valores de los volúmenes molares que sirvan como valores de referencia a la hora de establecer las evoluciones del volumen con la presión en el diagrama PVT.

En el caso del sistema binario, las medidas se realizan en régimen isoterma en diferentes fases para verificar las condiciones de isomorfismo.

II.2.1 Dispositivo experimental: *Difractómetro INEL*

Se ha utilizado un difractómetro INEL CPS-120 para realizar estas medidas, cuyo esquema se muestra en la *figura II.5*.



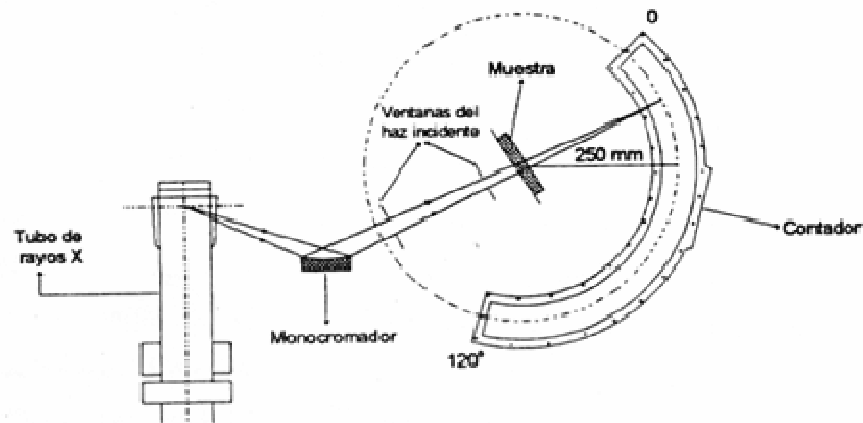


Figura II.5: Esquema del difractómetro INEL

En el dispositivo de geometría de Debye-Scherrer, el haz de rayos X pasa por el monocromador e incide posteriormente sobre la muestra con una radiación coherente (λ del cobre, $\lambda = 15.4059 \text{ nm}$). El haz es difractado por la muestra y es recogido en el contador o detector. El contador está formado por 4096 canales dispuestos concéntricamente con la muestra, con un radio de curvatura de 250 mm y en un sector de 120° en 2θ . La precisión es de 3 centésimas de grado en 2θ .

II.2.2 Condiciones experimentales

Datos técnicos del difractómetro INEL:

- Radiación $K_{\alpha 1}$ del cobre.
- Sección del haz incidente: 6.3 mm de altura y 0.2 mm de anchura.
- Muestra situada en un tubo de Lindemann de 0.5 mm de diámetro
- Voltaje e intensidad del generador de rayos X: 35 kV y 35 mA.



II.2.3 Análisis de las medidas difractométricas

La información que obtenemos del difractómetro se denomina difractograma y es un gráfico estadístico de los 4096 canales y la intensidad del haz difractado.

La calibración de los canales consiste en establecer para cada uno de ellos un valor del ángulo de difracción. Para ello se emplea la fase cúbica del compuesto NAC ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$), ya que es un compuesto que tiene muchas reflexiones de Bragg.

Para cada muestra, el primer paso a realizar es establecer los ángulos para los que se obtienen las máximos de intensidad.

Se ha utilizado un perfil para definir la forma de los picos por funciones tipo pseudo-Voigt, mediante el programa PEACOK.

Una vez tenemos la posición de los picos, se procederá a su indexación, adjudicando a cada pico un plano cristalino, definido por sus índices de Miller correspondientes. La indexación pues, depende de cada estructura cristalina.

Si la estructura cristalina del compuesto es conocida se emplea para indexar un programa llamado CRISDR. En este programa sólo debemos introducir el tipo de red cristalina y una aproximación de los parámetros, que se pueden obtener de la bibliografía y obtendremos así, un listado de índices de Miller y sus correspondientes reflexiones angulares para los valores introducidos. Así comparando valores experimentales y los obtenidos del CRISDR, se podrá adjudicar a cada reflexión sus índices de Miller correspondientes.

Una vez tenemos el listado de índices de Miller y ángulos 2θ experimentales, se procederá a su afinamiento. Este proceso se realiza con un programa llamado AFFMAIL que se basa en sucesivas iteraciones de mínimos cuadrados sobre unos valores iniciales de parámetros y el listado de índices y reflexiones.

En primer lugar se procede al afinamiento de reflexiones con una intensidad que no muestre problemas de identificación con respecto al “background” del espectro de difracción.



Luego, se van añadiendo reflexiones al programa hasta que tengamos las máximas reflexiones posibles sin que el error asociado sea superior a la incertidumbre media. Esta incertidumbre se obtiene calculando la desviación entre la posición del pico teórico y el experimental.

Con este método se puede tener un valor afinado de los parámetros y, por tanto, del volumen de la celda unitaria. Pero también permite reasignar algunos índices que tuvieran alguna ambigüedad su primera asignación.

II.3 Técnicas dilatométricas de alta presión

Se emplea para obtener la evolución del volumen de un compuesto en función de la temperatura y la presión. En nuestro caso se ha trabajado en régimen isoterma.

II.3.1 Dispositivo experimental: *Dilatómetro de alta presión*

El dispositivo experimental utilizado para realizar medidas de PVT (presión-volumen-temperatura) se muestra en la *figura II.6*.

El sistema consta de una parte externa, formada por una bomba manual que ayuda a imprimir presión sobre un aceite de silicona que actuará de agente transmisor de la presión hacia la muestra.

El líquido con presión se hace circular por unos capilares hasta el bloque, que es donde se encuentra la muestra. La medida de la presión se realiza mediante un manómetro en un punto del capilar cercano al bloque, para así saber con más precisión a la presión que se encuentra la muestra. La temperatura a la que estará la muestra se regula mediante un baño que hace circular un líquido por el bloque, a la temperatura deseada.



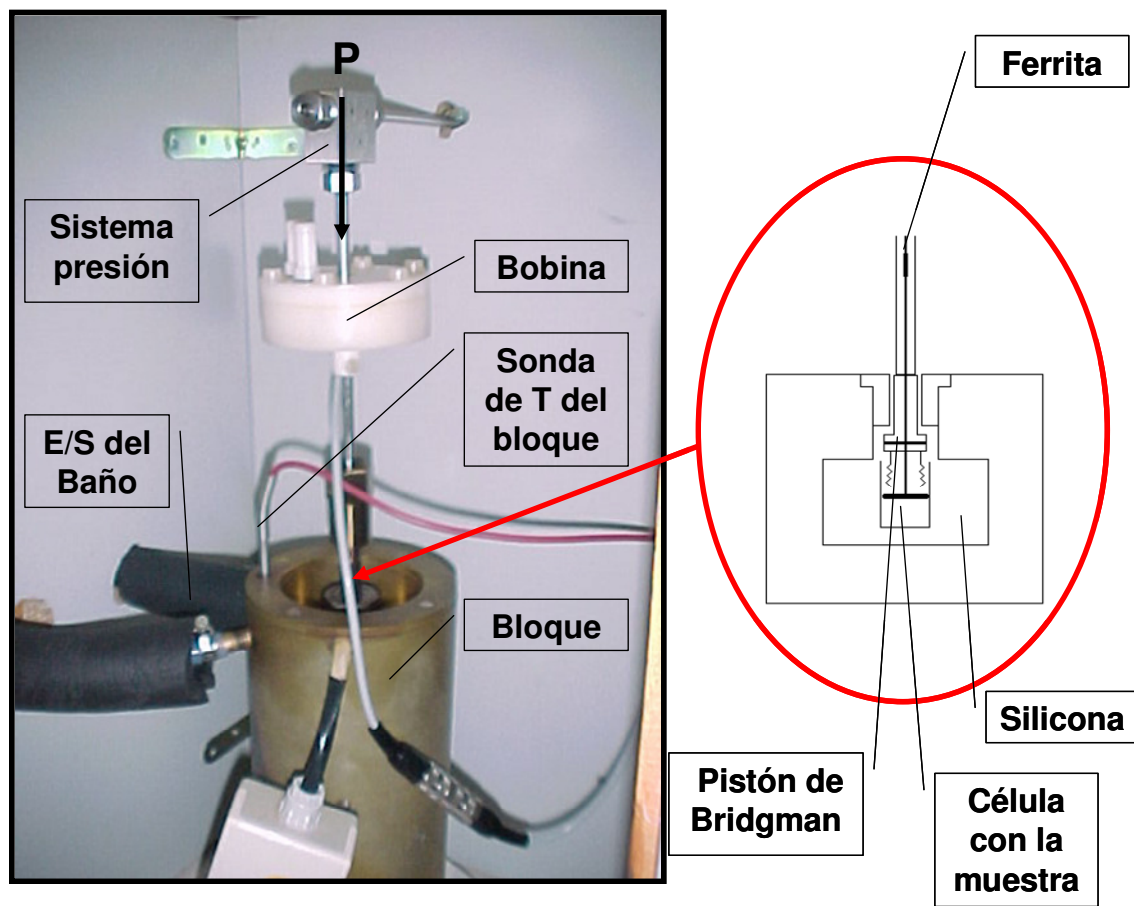


Figura II.6: Dilatómetro de alta presión

La muestra se encuentra en el interior de una celda consistente en un cilindro de acero con dos aberturas por las bases.

La parte inferior del cilindro se encuentra cerrada por un tornillo con punta cónica y se emplea para introducir la muestra.

La parte superior se encuentra conectada con el capilar y contiene un pistón unido a una varilla con ferrita en su parte superior, tal y como se muestra en la *figura II.7*, que se desplaza al cambiar el volumen ocupado por la muestra.

El pistón al ser presionado deforma el anillo de indio, produciendo una estanqueidad del sistema, impidiendo que el aceite pueda mezclarse con la muestra y transmitiéndole la presión (método de Bridgman).



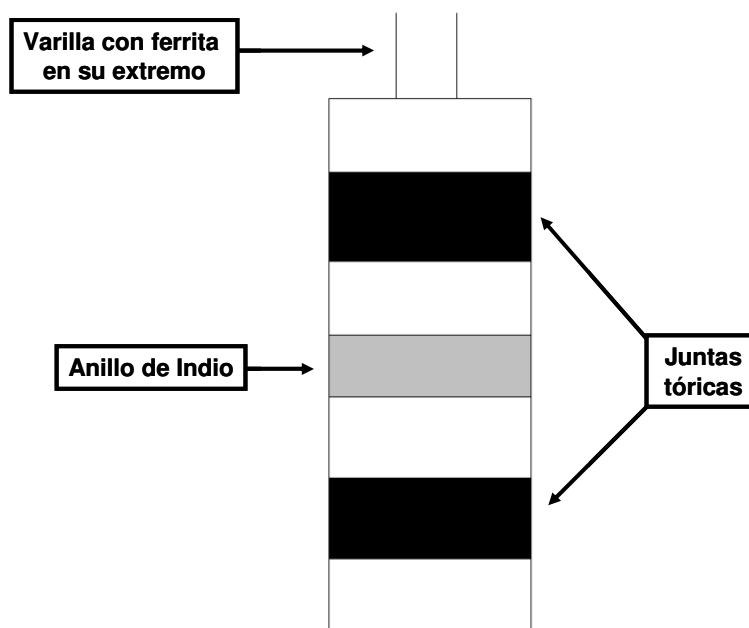


Figura II.7: Esquema del pistón

Al moverse solidariamente la ferrita con el pistón, las variaciones de volumen se transforman en variaciones en la señal que recibimos de una bobina que se mantiene fija atornillada alrededor del capilar. La relación entre la variación de la posición de la ferrita y la señal eléctrica de la bobina es la siguiente:

$$1 \text{ cm} = 27.3918 \text{ mV}$$

Conocida el área de la base de la célula, podremos determinar el cambio en volumen molar. Una calibración previa permite conocer la deformación de la célula en función de la presión y de la temperatura.

II.3.2 Condiciones experimentales

Rango de temperaturas: -40°C - 200°C (sistema de baño y circulación)

Rango de Presiones: 0 MPa – 300 MPa



II.3.3 Análisis de las medidas dilatométricas de alta presión

En cada isoterma se realiza un ciclo, aumentando y disminuyendo la presión, debido al fenómeno de la histéresis. Ésta es de dos tipos, mecánica (propia del sistema de medida) e intrínseca de la muestra, que se manifiesta cuando tiene lugar una transición de fase.

Este tipo de histéresis se muestra en la *figura II.8*, donde se representa la señal $U(\text{mV})$, proporcional al desplazamiento de la ferrita, en función de la presión en un ciclo.

A partir de la histéresis mecánica es posible obtener la presión a la que está sometida la muestra, que se aplicará en el registro obtenido disminuyendo la presión que es el que corresponde al equilibrio.

La lectura de la señal $U(\text{mV})$ traducida a longitud mediante el factor de conversión multiplicada por el área del pistón da un valor de volumen totalmente arbitrario ya que está condicionado por la posición inicial que se ha elegido para situar la bobina. Para establecer cual es el volumen real ocupado por la muestra a presión atmosférica y a una temperatura dada, se requieren las medidas de volumen realizadas bien por difracción de rayos X si se encuentra en fase sólida o mediante un densitómetro si se encuentra en fase líquida.

Finalmente, en la *figura II.9* se muestra un ejemplo de los diagramas volumen molar-presión que obtenemos en un proceso isoterma, donde se puede apreciar el salto que se produce en el volumen molar debido a la transición de fase. Esta gráfica nos permite obtener a una temperatura determinada la presión a la que tiene lugar un cambio de fase y la variación de volumen que la caracteriza. En los dominios monofásicos se puede determinar el coeficiente de compresibilidad isotérmico y considerando la información de varias isothermas el coeficiente de dilatación isobárico.



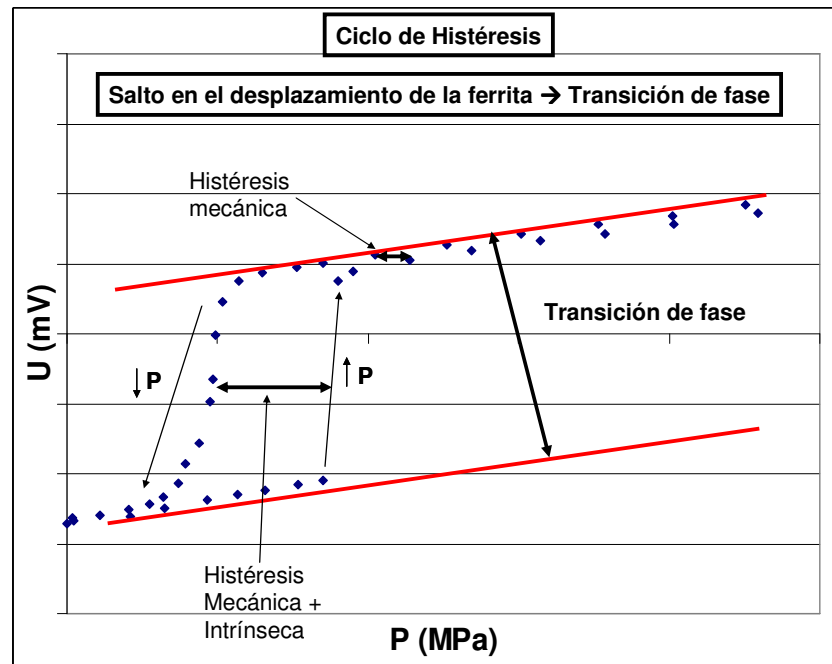


Figura II.8: Estudio de la histéresis intrínseca y mecánica del Br_4C

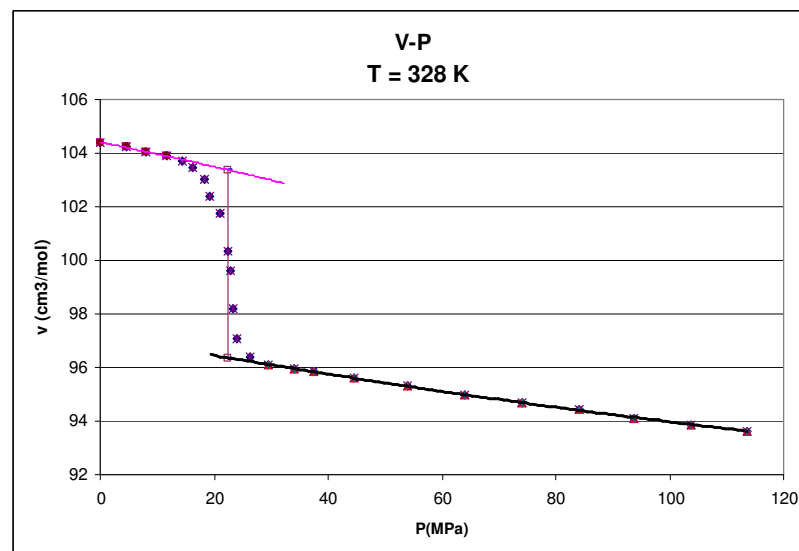


Figura II.9: Diagrama V-P para un proceso isoterma



Capítulo III : Compuestos puros

III.1 Introducción

Los compuestos que se introducen en este apartado presentan moléculas de geometría tetraédrica en la que un carbono central está unido a diferentes halógenos que se sitúan en los vértices de un tetraedro. La fórmula general que engloba a todos los compuestos de la serie es de la forma $\text{Br}_n \text{CCl}_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$).

Estos compuestos de moléculas globulares presentan fases denominadas “plásticas” u “ODIC”. En estas fases, con estructuras de simetría elevada, las moléculas presentan orden translacional pero carecen de orden orientacional.

A pesar de la similitud de las moléculas constituyentes de la serie $\text{Br}_n \text{CCl}_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$), el polimorfismo de estos compuestos presenta claras diferencias a presión atmosférica. A esta presión, todos los compuestos presentan una fase sólida de baja temperatura de estructura monoclinica, pero en lo que respecta a las fases desordenadas ODIC presentan diferente comportamiento: Así el CCl_4 presenta dos fases ODIC, una de estructura romboédrica estable y una cúbica FCC metaestable pero accesible experimentalmente. El Cl_3BrC presenta también dos fases ODIC con las mismas simetrías que el compuesto anterior, pero ambas estables, siendo la fase cúbica la que funde. Por el contrario el $\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{C}$ y el Br_4C únicamente presentan una fase ODIC de simetría cúbica FCC.

Los diagramas de fases binarios establecidos entre el compuesto $\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{C}$ y los restantes compuestos de la serie que presentan fase ODIC estable con simetría romboédrica CCl_4 y Cl_3BrC permitían establecer algunas propiedades termodinámicas para una fase romboédrica del $\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{C}$ metastable a presión atmosférica. Dado que, en todos los compuestos de la serie que la presentan, la fase ODIC romboédrica es más compacta que la fase ODIC FCC, cabe preguntarse si la fase más compacta podría estabilizarse a alta presión. La determinación del diagrama PVT del $\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{C}$ demostró la aparición de una nueva fase a alta presión y medidas de difracción confirmaron que su simetría era



romboédrica. La información que aportaba este diagrama, representado en la *figura III.1*, era coherente con la obtenida de los diagramas binarios.

En este trabajo se determinará el diagrama PVT del último compuesto de la serie Br_4C , y se establecerá el diagrama de fases entre este compuesto y el Cl_3BrC . Ambas determinaciones buscan inferir la existencia de una fase ODIC romboédrica en el Br_4C , de forma análoga a como se obtuvo en el $\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{C}$.

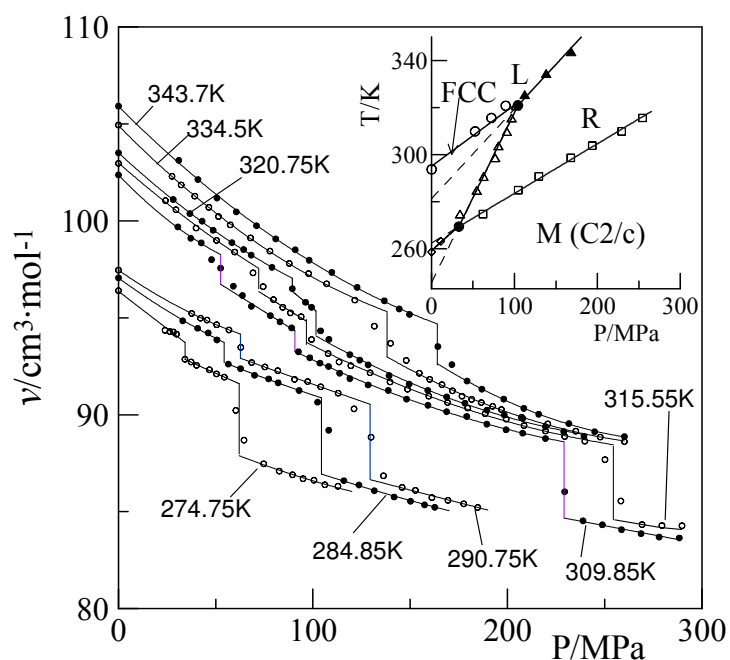


Figura III.1: Diagrama PVT del CCl_2Br_2 .

En el siguiente apartado introduciremos los resultados de los que disponemos del Cl_3BrC , que sean de interés para el trabajo que se pretende desarrollar junto con las determinaciones que se han realizado acerca del polimorfismo del Br_4C .



III.2: Bromotriclorometano (Cl_3BrC)

III.2.1. Secuencia de fases a presión atmosférica.

Como se puede observar en la *figura III.2* el Cl_3BrC es un compuesto que presenta tres fases cristalinas a presión atmosférica, antes de la fusión: A baja temperatura una fase sólida de estructura monoclinica [M] que transforma al elevar la temperatura a una fase ODIC de estructura romboédrica [R]. Al continuar calentando, esta fase transforma a otra fase ODIC cúbica centrada en las caras [FCC] que es la que funde.

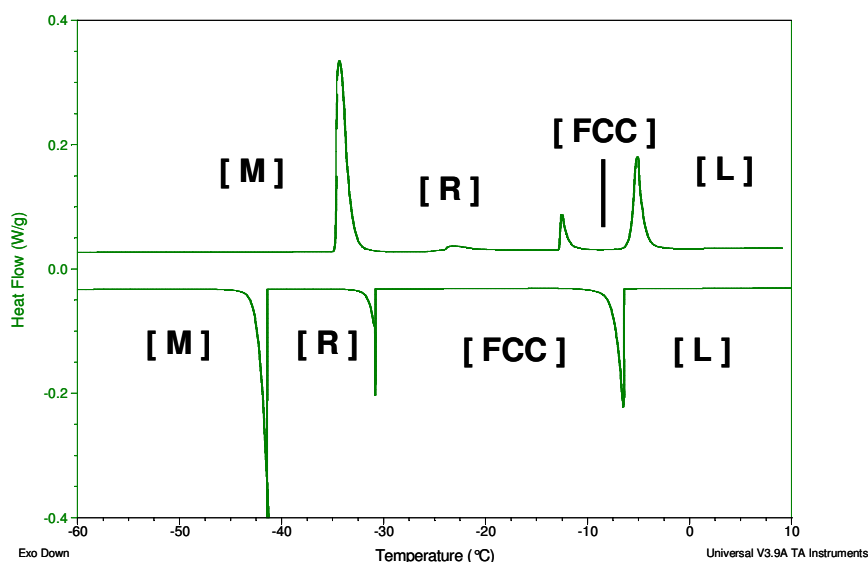


Figura III.2: Secuencia fases a P_{atm} para el CCl_3Br

Las temperaturas y entalpías asociadas a las transiciones que presenta a presión atmosférica se indican en la *tabla III.1*.



Prop.Term. →	$T_{\text{transición}}$	ΔH
Fases ↓	(K)	(kJ/mol)
M → R	238.1	4.58
R → FCC	260.3	0.52
FCC → L	267.1	2.03

Tabla III.1: Propiedades térmicas del CCl_3Br

III.2.2. Características cristalográficas

La fase monoclinica está descrita como una fase ordenada, en términos de un grupo espacial C2/c con 32 moléculas por celda unidad. En las fases ODIC, el número de moléculas por celda es de 21 en la fase romboédrica y de 4 en la fase FCC.

Los parámetros de red a presión atmosférica, característicos para estas fases se presentan en la *tabla III.2*:

A partir también de la variación de los parámetros con la temperatura obtenidos se puede construir un diagrama V-T como el que se presenta en la *figura III.3*, en el que se pueden observar las discontinuidades en el volumen molar asociadas a las transiciones de fase.

III.2.3 Diagrama PVT

La determinación del diagrama PVT (*figura III.4*) entre 0.1 - 300 MPa permitió obtener los dominios de estabilidad de las fases existentes en el anterior rango de presiones.



Prop.Crist. →	T	a	b	c	α
Fases ↓	(K)	(Å)	(Å)	(Å)	(°)
Monoclínica ⁶	223.2	20.620(5)	11.613(3)	20.195(5)	111.223(6)
FCC ⁷	267.9	8.454	-	-	-
Romboédrica ⁶	240.2	14.639(8)	-	-	89.44(1)

Tabla III.2: Parámetros cristalográficos del CCl_3Br a presión atmosférica.

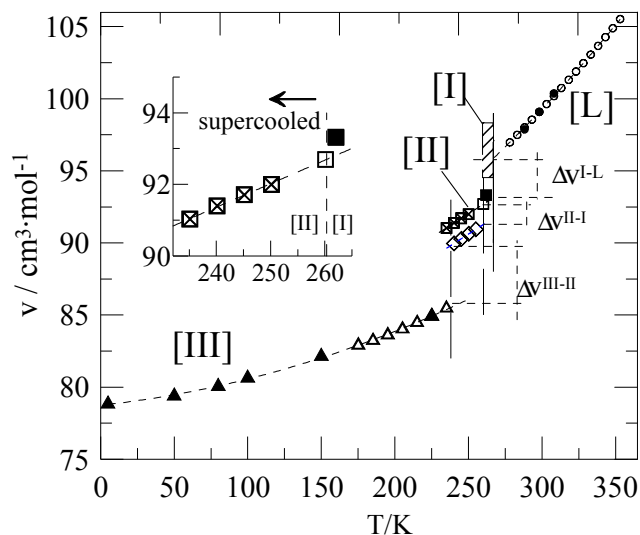


Figura III.3: Evolución del volumen molar en función de la temperatura a P_{atm} del Cl_3BrC

⁶ Parat, B.; Pardo L.C.; Barrio M.; Tamarit J.L.I.; Negrier P.; Salud, J.; López D.O.; Mondieig, D. *Chem Mater.* 17, 339-3365 (2005)

⁷ Binbrek, O.S.; Lee-Dadswell, S.E.; Torrie, B.H.; Powell, B.M. *Physica B* 241, 243-459 (1998)



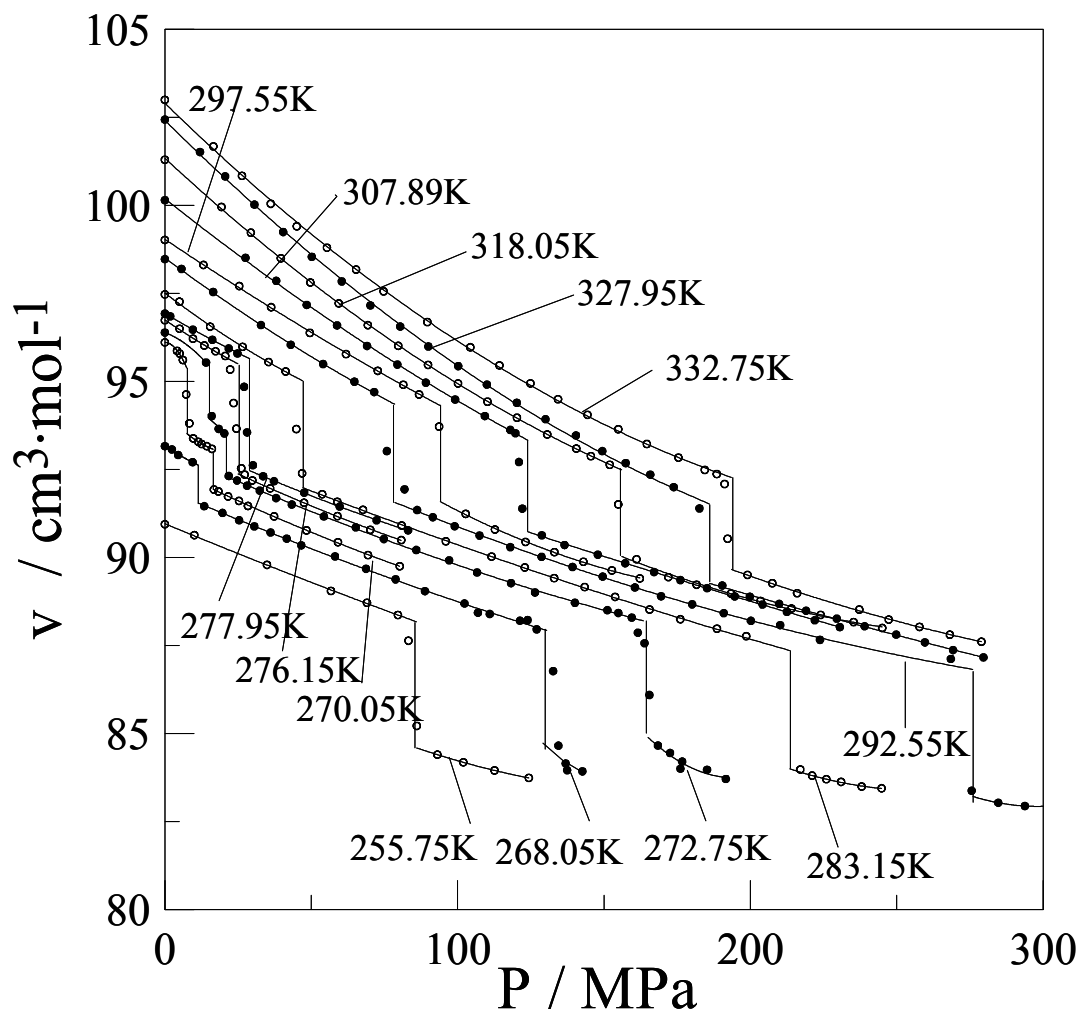


Figura III.4: Diagrama V-P del Cl₃BrC para diferentes T

Como puede observarse en el diagrama P-T (*figura III.5*) establecido a partir de la información del diagrama PVT⁶, la fase FCC es estable en el rango de presiones (0.1-31 MPa), siendo la fase romboédrica la única fase ODIC estable a alta presión.

En la *tabla III.3* se presentan los valores de las variaciones de volumen molar asociados a las diferentes transiciones de fase del Cl₃BrC. Se reportan los valores obtenidos de la difracción de rayos X (Δv^{XR}) comparándolos con los obtenidos en el PVT (Δv^{PVT}). También se presentan en dicha tabla los valores de las pendientes de las rectas del diagrama PT de la figura anterior, $(dT/dp)^{PVT}$, comparándolos con los obtenidos de la ecuación de Clausius-



Clapeyron, $(dT/dp)^{CC}$. Para ambas magnitudes, los valores obtenidos mediante diferentes procedimientos son totalmente coherentes.

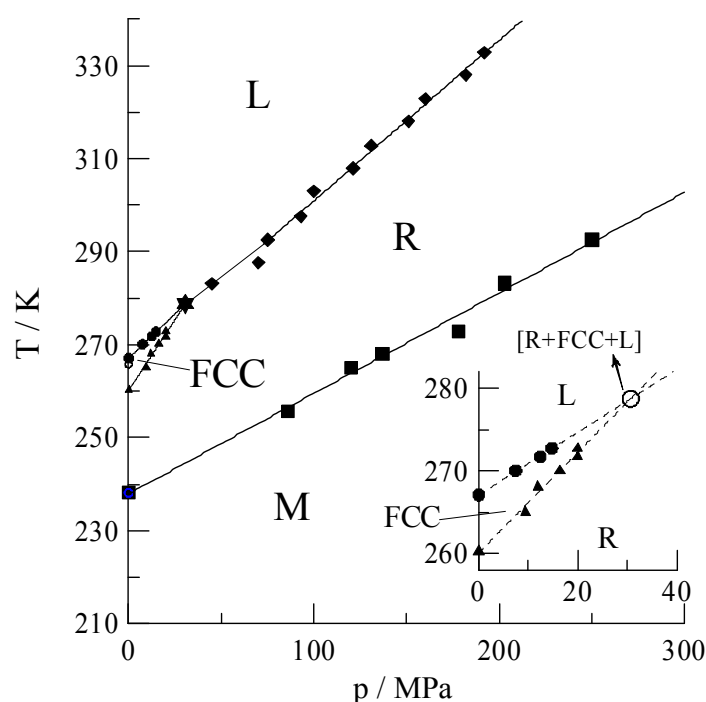


Figura III.5: Diagrama P-T del Cl_3BrC , en la parte inferior detalle del rango de estabilidad de la fase FCC.

Transición →	$\text{M}^{\text{S}} \rightarrow \text{R}^{\text{S}}$	$\text{R}^{\text{S}} \rightarrow \text{FCC}^{\text{S}}$	$\text{FCC}^{\text{S}} \rightarrow \text{L}^{\text{S}}$	$\text{R}^{\text{M}} \rightarrow \text{L}^{\text{S}}$
Propiedad ↓				
$\Delta v^{\text{XR}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	4.31 ± 0.40	1.41 ± 0.30	2.72	
$\Delta v^{\text{PVT}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	4.20 ± 0.55	1.41 ± 0.12	2.82 ± 0.14	3.65 ± 0.43
$(dT/dp)^{CC}/\text{K} \cdot \text{Mpa}^{-1}$	0.218	0.714	0.357	0.380
$(dT/dp)^{\text{PVT}}/\text{K} \cdot \text{Mpa}^{-1}$	0.217 ± 0.009	0.61 ± 0.04	0.38 ± 0.01	0.35 ± 0.01

Tabla III.3 Incrementos de volumen para rayos X y PVT y pendientes de PT para Clausius-Clapeyron y PVT donde $^{\text{S}}$ es una fase estable y $^{\text{M}}$ metaestable.



III.3 Tetrabromuro de carbono (Br_4C)

III.3.1. Secuencia de fases a presión atmosférica.

En la *figura III.6* se muestra un termograma, para el Br_4C con la secuencia de transiciones que presenta a presión atmosférica (TA- Instruments).

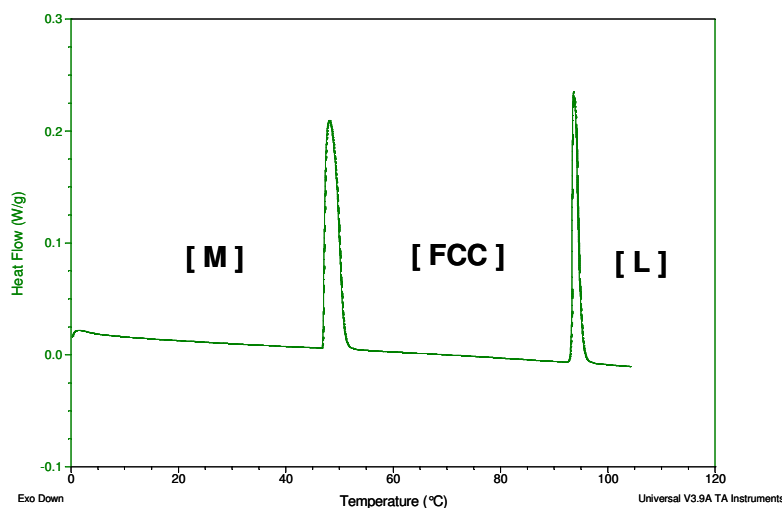


Figura III.6: Secuencia fases a P_{atm} para el Br_4C

Las propiedades térmicas de las transiciones de fase que se encuentran en la literatura se muestran en la *tabla III.4* y se pueden comparar con los obtenidos en este trabajo. Se puede comprobar que los valores de la literatura se ajustan razonablemente con los obtenidos.

III.3.2. Características cristalográficas

Las propiedades cristalográficas de las fases cristalinas se pueden observar en las *tablas III.5* y *III.6*. También se presentan en dichas tablas los grupos espaciales de cada una de las fases y el número de moléculas (Z) que existen por celda unidad.



Transición. → Prop. Term. ↓	FCC → L		M → FCC	
T_{transición} (K)	(1)	367.4	(1)	320.0
	(2)	--	(2)	320.4
	(3)	366.7	(3)	319.4
	(4)	366.4±1.5	(4)	319.3±1.0
ΔH (kJ/mol)	(1)	3.573	(1)	6.615
	(2)	--	(2)	6.671
	(3)	3.682	(3)	--
	(4)	3.56±0.45	(4)	6.51±0.33

Tabla III.4: Transiciones y variaciones de entalpía correspondientes a las transiciones de fase del Br₄C. (1) Rudman⁸ et al. (2) Marshall⁹ et al. (3) Aston¹⁰ et al. (4) Este trabajo

⁸ Silver, L.; Rudman, R. *J. Chem Phys*, 74, 3134 (1970)

⁹ Marshall J.G.; Staveley, A.K. *Trans Faraday Soc.* 52 19 (1956)

¹⁰ Aston J.G. *Physics and Chemistry of the Organic Solid State* Vol 1, 545 (1963)



Fase monoclinica ($Z = 32$ Grupo espacial: $C2/c$)

Prop.Crist. →	a	b	c	α	T
Referencias ↓	(Å)	(Å)	(Å)	(°)	(K)
Finbak et al.	21.12	12.26	24.14	125° 3'	< 319
Harris et al.	20.9	12.1	21.2	110° 30'	< 319
More et al.	21.43(4)	12.12(3)	21.02(4)	110.88(3)	< 319
Rudman et al.	21.441(10)	12.116(6)	21.012(8)	110.91(3)	296
Este trabajo	21.4198(8)	12.1266(4)	21.0206(7)	110.878(2)	300

Tabla III.5: Parámetros cristalográficos de la fase monoclinica del Br_4C

FCC ($Z = 4$ Grupo espacial: F_{m3m})

Prop.Crist. →	a	T
Referencias ↓	(Å)	(K)
More et al.	8.82(1)	325
Este trabajo	8.843(3)	323

Tabla III.6: Parámetros cristalográficos

de la fase FCC del Br_4C

En la *figura III.6* se presenta la evolución en temperaturas de los parámetros cristalográficos de las fases cristalinas monoclinica y FCC, que se han obtenido a partir de mediciones difractométricas. A partir de estos datos se han calculado los volúmenes molares en ambas fases y consecuentemente se han podido establecer sus variaciones con la temperatura. Esta información se empleará, junto con las medidas de dilatación en



fase líquida para establecer los valores de volúmenes en el origen de presión (P_{atm}) de las isothermas determinadas mediante la dilatometría en presión.

En la *figura III.7* se presenta dicha evolución en temperatura, donde se puede observar las variaciones de volumen molar asociadas a las transiciones de fase que presentan a presión atmosférica.

III.3.3 Determinación del diagrama PVT

El primer trabajo en el que se intentó realizar un diagrama presión temperatura, fue en el trabajo de Bridgman¹¹, tal y como se muestra en la *figura III.8*.

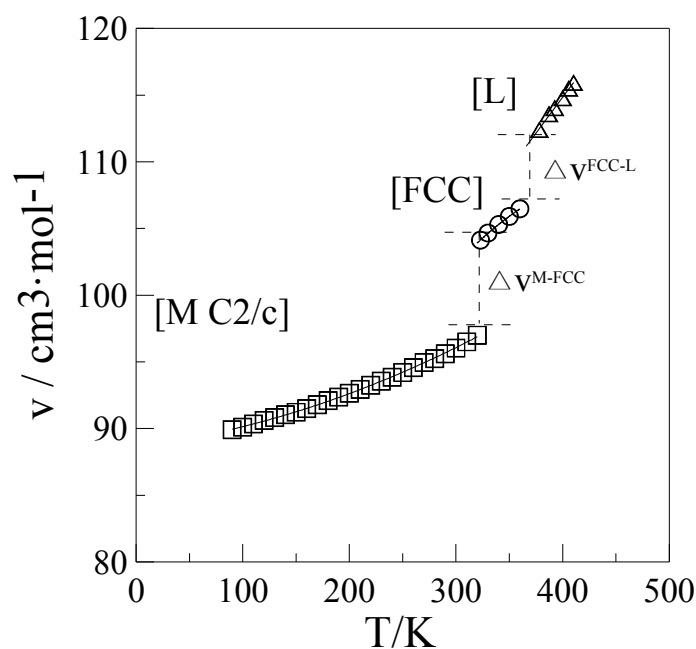


Figura III.7: Evolución del volumen molar con la temperatura del Br_4C a P_{atm}

¹¹ Bridgman P.W. *The Physics of high pressure*, Dover publ.,(1970)



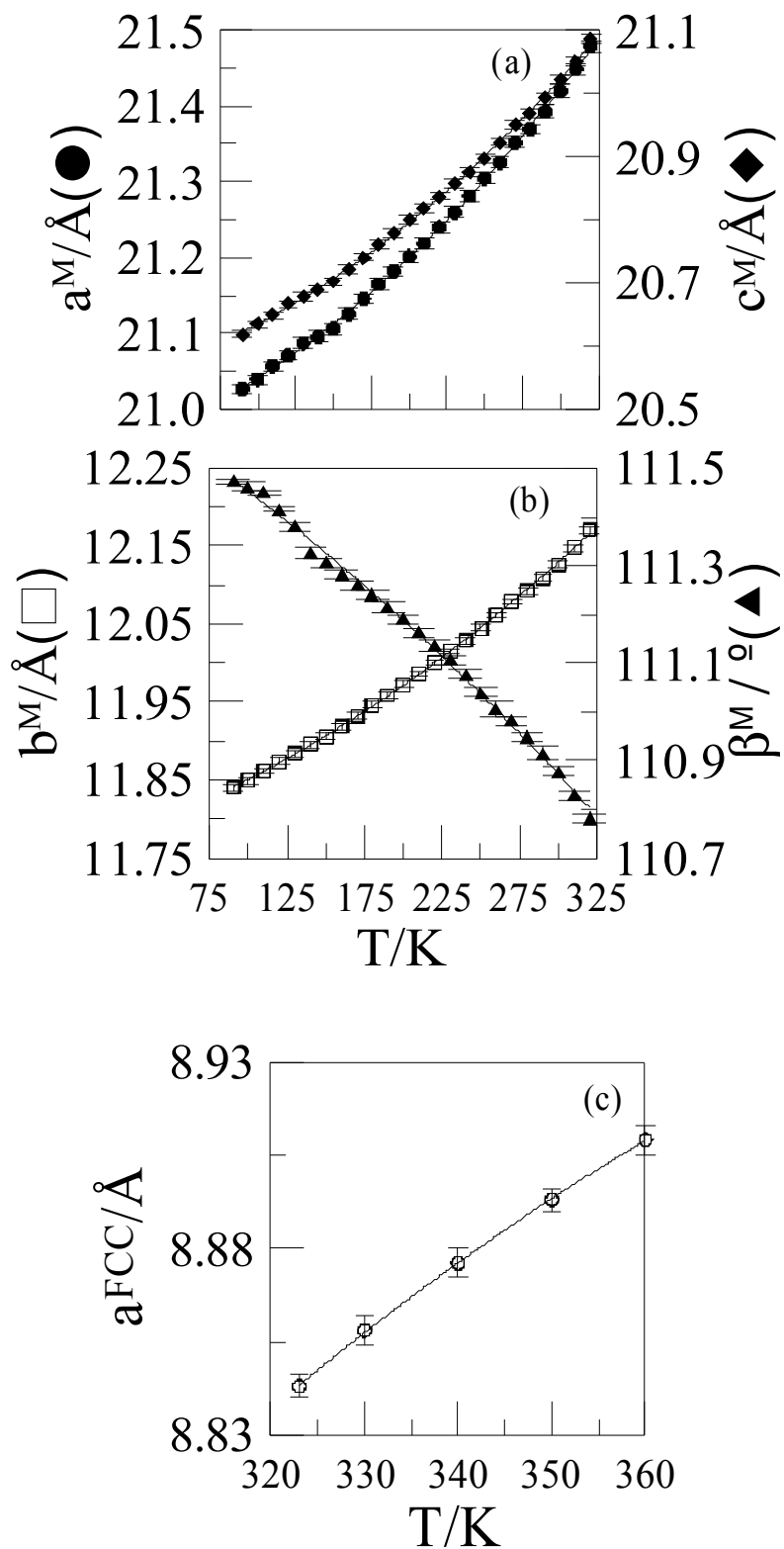


Figura III.6: Evolución térmica de los parámetros cristalográficos de la fase monoclinica (a) y (b) y de la fase FCC (c)



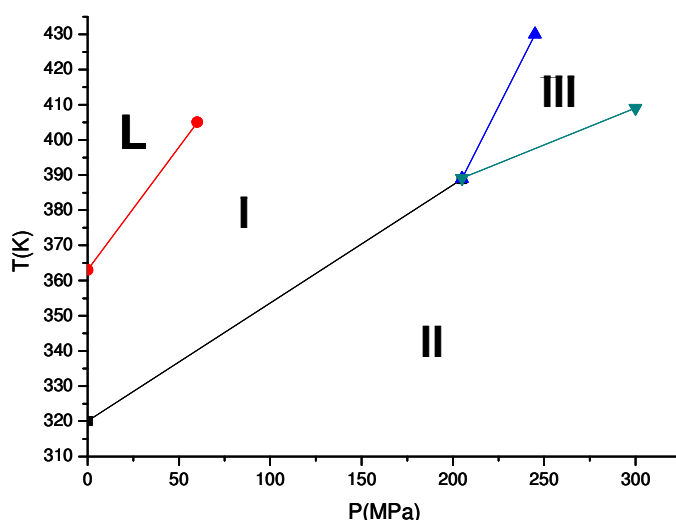


Figura III.8: Diagrama P-T del Br_4C (Bridgman¹¹)

Las medidas originales se realizan mediante un ATD en presión, dispositivo que sólo da cuenta de las temperaturas a la que tienen lugar transiciones de fase en función de la presión pero no aporta información de la estructura que presenta cada fase.

En este trabajo se empleará un dilatómetro de alta presión que además de establecer las transiciones de fase que presente el compuesto en el anterior rango de presiones, aportará información acerca de las variaciones de volumen asociadas a dichas transiciones.

La base de funcionamiento del dilatómetro de alta presión así como el tratamiento de los datos recogidos se han descrito en el capítulo II dedicado a las técnicas experimentales. Se han establecido medidas para un total de 12 isothermas entre 328 y 410 K en un rango de presiones de 0,1 a 300 MPa.

Los resultados obtenidos se presentan en la *figura III.9*, donde las transiciones de fase se manifiestan mediante saltos en el volumen. A presión atmosférica, entre 319 y 366 K el compuesto se encuentra en fase FCC, y las isothermas situadas en este rango presentan una única transición de fase que tiene lugar a presiones crecientes al elevar la temperatura. Las variaciones de volumen asociadas a dicha transición se representan en la *figura III-10*. El orden de magnitud de estas variaciones y su comparación con los valores correspondientes a las transiciones que tienen lugar a presión atmosférica (*figura III-7*) permiten identificarla como la transición M-FCC. Esta transición también está presente en las isothermas de 378,25 y 387,25 K a alta presión. En estas isothermas además de la



anterior transición, aparece a baja presión una nueva transición de menor variación de volumen. Teniendo en cuenta que a presión atmosférica y 378,25 K el compuesto se encuentra en fase líquida y que a presiones más elevadas tiene lugar la transición M-FCC podemos identificar esta variación de volumen con la fusión de la fase FCC (FCC-L). Esta fusión se manifiesta en todas las isotermas determinadas hasta 410 K. En la *figura III.10* se representan sus variaciones de volumen en función de la presión junto con las obtenidas a presión atmosférica (*figura III.7*), mostrando la coherencia de resultados entre los dos tipos de medidas.

Si seguimos la evolución de la transición M-FCC con la temperatura observamos que la isoterma de 392,65 K presenta un desdoblamiento a alta presión que identificaríamos con la aparición de una nueva fase y los saltos de volumen medidos en esta zona de presiones corresponderían a la transición (FCC-nueva fase) y (nueva fase-monoclínica). Esta última transición también aparece en la isoterma de 400,5 K, pero en este caso ha sido imposible medir su variación de volumen al tener lugar la transición a una presión próxima al límite de medida del dispositivo y al fenómeno de la histéresis mecánica que reduce el rango de presiones que se puede medir. Isotermas de temperaturas superiores presentan el mismo problema por lo que únicamente podemos aportar variaciones de volumen para la transición (FCC-nueva fase). Las variaciones de volumen de esta transición son del orden de $1,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, valor del mismo orden de magnitud que el correspondiente a la transición FCC-R del Cl_3BrC (*Tabla III.3*). Posteriormente a partir del diagrama binario extraeremos nueva información, acerca de la fase romboédrica del Br_4C y compararemos con los datos obtenidos a alta presión. Aunque establecer la naturaleza estructural de esta fase requeriría de experiencias de difracción a alta presión, asumiremos en este punto y para evitar el empleo de excesiva nomenclatura que la nueva fase es de simetría romboédrica R. Las variaciones de volumen en función de la presión correspondientes a la que denominaremos transición R -FCC se representan en la *figura III.10* así como el único valor obtenido para la transición M -R.



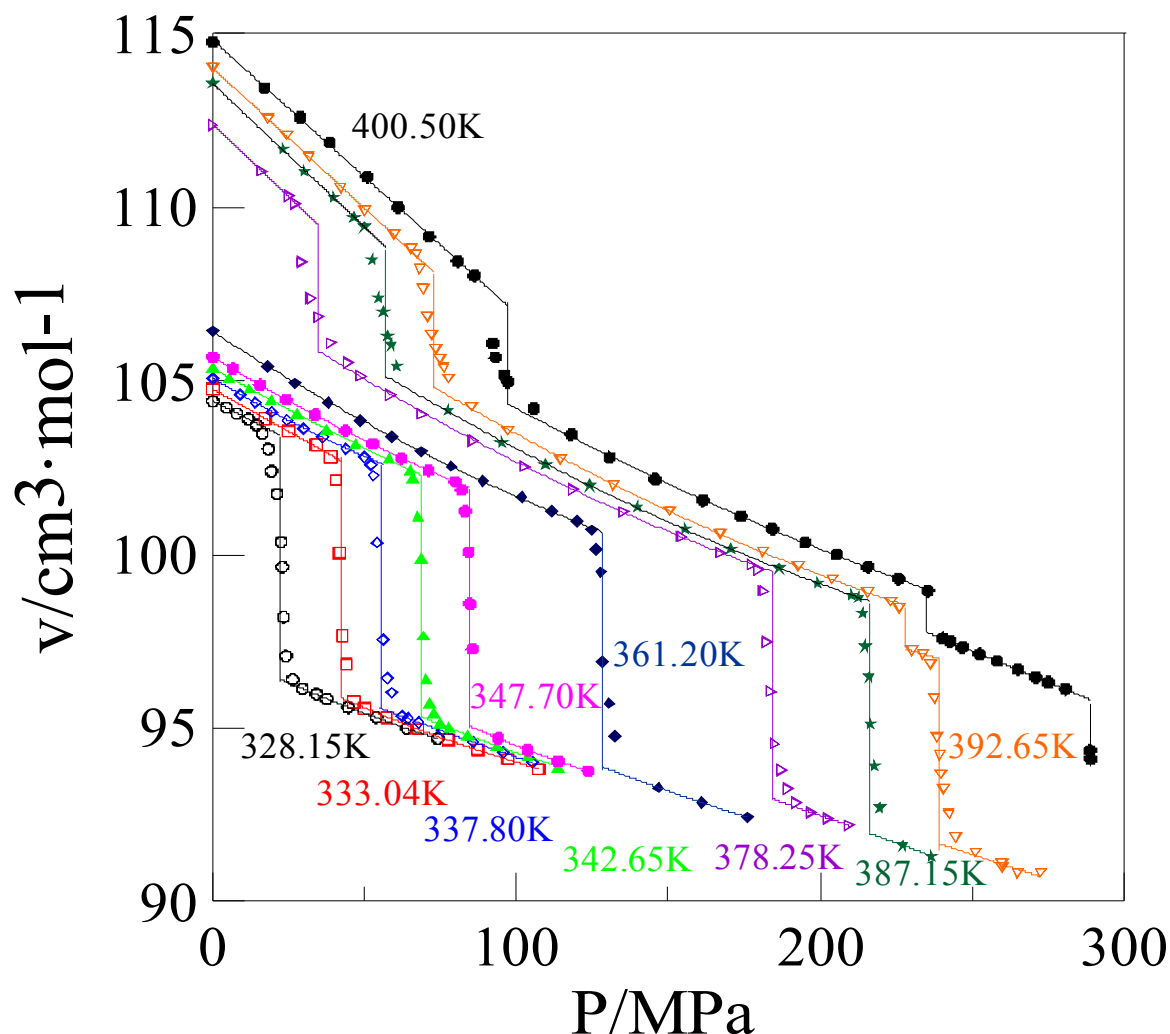


Figura III.9: Diagrama v - P en un rango de temperaturas del Br_4C

A partir del diagrama PVT se ha determinado el diagrama PT que se muestra en la *figura III.11*. Las coordenadas del punto triple [M+R+FCC] se ha calculado a partir de las rectas correspondientes al equilibrio [M+FCC] y [R+FCC] para las que disponemos de un mayor número de datos experimentales. El valor obtenido es coherente con la recta calculada para el equilibrio [M+R]. Los coeficientes correspondientes a estas ecuaciones de la forma $T^{\text{PVT}}(\text{K}) = A \cdot P(\text{MPa}) + B$ encuentran en la *tabla III.7*. El coeficiente B representa la temperatura de transición a presión atmosférica que en el caso de las transiciones [M-FCC] y [R-FCC] serán metastables y se encuentran en el dominio de estabilidad de las fases FCC y M respectivamente (*Figura III.11*).



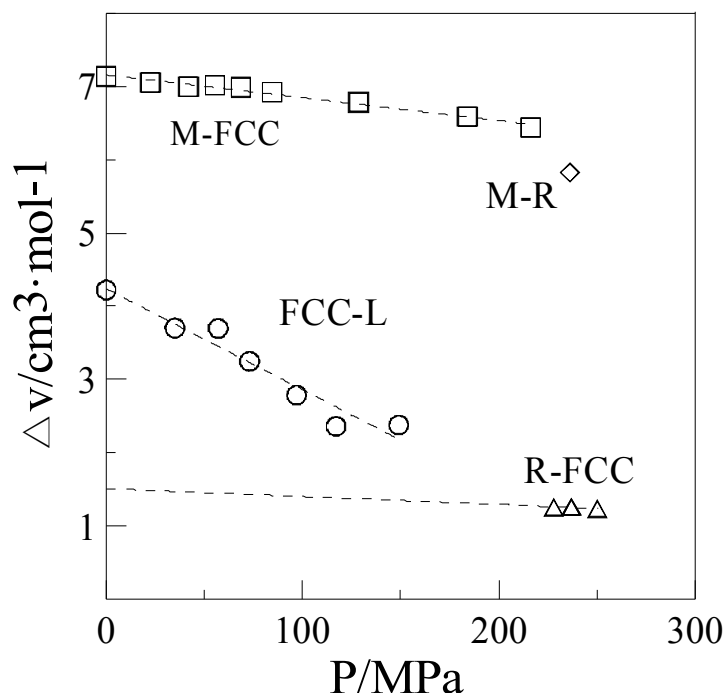


Figura III.10: Incrementos de volumen en función de la presión del Br_4C

En la *tabla III.7* se muestran los valores extrapolados a presión cero de las variaciones de volumen correspondientes a las transiciones [M-FCC], [R-FCC] y [FCC-L] medidas con el dilatómetro de presión. Los valores obtenidos para las transiciones estables a presión atmosférica son comparables a aquellos medidos mediante difracción de rayos X. En lo que respecta a los valores obtenidos para sus temperaturas transición y teniendo en cuenta el error asociado a las medidas del PVT son totalmente coherentes con las obtenidas mediante el dispositivo TA - Instruments (*Tabla III.4*), hecho que también se refleja en la *figura III.11* donde los datos representados a presión atmosférica son los medidos con este dispositivo.

Dada una curva de equilibrio de fases, la ecuación de Clausius-Clapeyron permite establecer en cada punto de la curva una relación, entre el valor de la pendiente de la curva y las variaciones de entalpía y volumen en la transición. Para la transición que hemos denominado R-FCC, disponemos de información acerca de la pendiente, temperatura de transición y variaciones de volumen, por lo que la anterior ecuación nos permitiría obtener la variación de entalpía asociada a la transición. La estimación de este valor lo haremos a presión atmosférica a partir de los datos que se indican en la *tabla III.7*. El valor obtenido para esta transición es $\Delta H_m^{\text{R-FCC}} = 433 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ del mismo orden de magnitud, $520 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$



que el que presenta el Cl_3BrC en esta transición. Este nuevo dato, sería acorde con asignación de la simetría que se ha asignado a la nueva fase de alta presión.

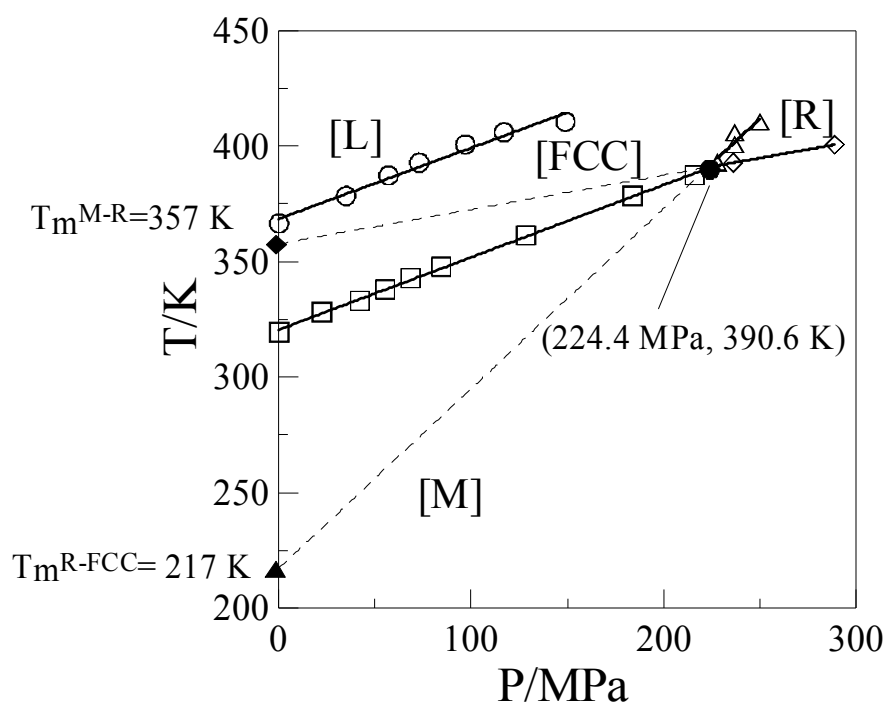


Figura III.11: Diagrama P-T del Br_4C .

Transición →	M → FCC	FCC → L	R → FCC	M → R
Propiedad ↓				
T^{PVT}/K	320.5 ± 1.4	367.4 ± 1.3	217 ± 1.7	357 ± 2.7
$(dT/dp)^{\text{PVT}}/\text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$	0.313 ± 0.013	0.307 ± 0.021	0.778 ± 0.032	0.148 ± 0.05
$\Delta v^{\text{PVT}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	7.15 ± 0.02	4.24 ± 0.14	1.51 ± 0.19	
$\Delta v^{\text{XR}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	7.13 ± 0.3	4.41 ± 0.2		

Tabla III.7. Temperaturas a presión atmosférica y pendientes correspondientes a los equilibrios de fase determinados a partir del PVT y sus variaciones de volumen a presión atmosférica, obtenidos mediante medidas en presión y de difracción de rayos X.



Capítulo IV : Sistema Binario

IV.1 Introducción

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en la caracterización del sistema binario $\text{Cl}_3\text{BrC} - \text{Br}_4\text{C}$.

En primer lugar se explicará el método de preparación de las muestras y las condiciones experimentales de la primera caracterización que se ha realizado mediante el dispositivo análisis térmico diferencial (TA- Instruments).

A continuación se procederá a presentar los resultados difractométricos, que permiten obtener la evolución en régimen isoterma de los parámetros de red en función de la concentración.

IV.2 Preparación de las muestras

Las muestras se prepararon de la siguiente manera:

→ Primero se calculó que cantidades de Cl_3BrC y Br_4C se necesitan para poder tener la concentración deseada, que en nuestro caso se realizaron 9 concentraciones: 0.10, 0.20, 0.3, 0.40, 0.52, 0.59, 0.67, 0.80 y 0.90.

→ Una vez tenemos la aleación, se procede a rellenar con muestra cada uno de los crisoles que serán analizados en el TA. Se utilizaron dos métodos diferentes de relleno de los crisoles, dependiendo de si la muestra estaba en fase líquida o sólida a temperatura ambiente. Los métodos utilizados fueron con espátula en estado sólido y con jeringuilla en fase líquida.



→ Posteriormente se procede a analizar cuatro crisoles con muestras de cada concentración, tal y como se describe en el capítulo II en la parte dedicada a las medidas calorimétricas.

Las condiciones de las medidas han sido las siguientes:

→ Las muestras pesaban entre 30 y 60 mg y se les sometía primero a un enfriamiento y un posterior calentamiento en un rango de temperaturas lo suficientemente amplio para poder observar cada una de sus transiciones de fase. Las velocidades de calentamiento han sido de 2 K/min.

IV.3 Medidas calorimétricas

Estas medidas permiten establecer las temperaturas a las que las muestras analizadas presentan transiciones de fase, así como la variación de entalpía asociada.

Los termogramas resultantes tienen dos comportamientos diferentes, en función de la concentración:

→ Para concentraciones inferiores a $X = 0.3$: En la *figura IV.1* se muestra el comportamiento general que se obtiene para concentraciones bajas en soluto, es decir, rico en Cl_3BrC .

Se pueden observar tres picos correspondientes a tres transiciones de fase, la analogía entre estos termogramas y el correspondiente al compuesto Cl_3BrC así como la evolución de las temperaturas y variaciones de entalpía, permiten establecer que la secuencia de fases que presentan estas aleaciones es la misma que el compuesto puro $\text{M} \rightarrow \text{R}$, $\text{R} \rightarrow \text{FCC}$ y $\text{FCC} \rightarrow \text{L}$.

Las transiciones $\text{M} \rightarrow \text{R}$, $\text{R} \rightarrow \text{FCC}$ y $\text{FCC} \rightarrow \text{L}$, tienen una temperatura de transición y una entalpía debida a la transición de fase, las cuales se presentan en la *tabla IV.1*.



→ Para concentraciones mayores o iguales que 0.3: En la *figura IV.2* se muestra el comportamiento de una aleación en el caso de concentraciones ricas en Br₄C ($X = 0.8$).

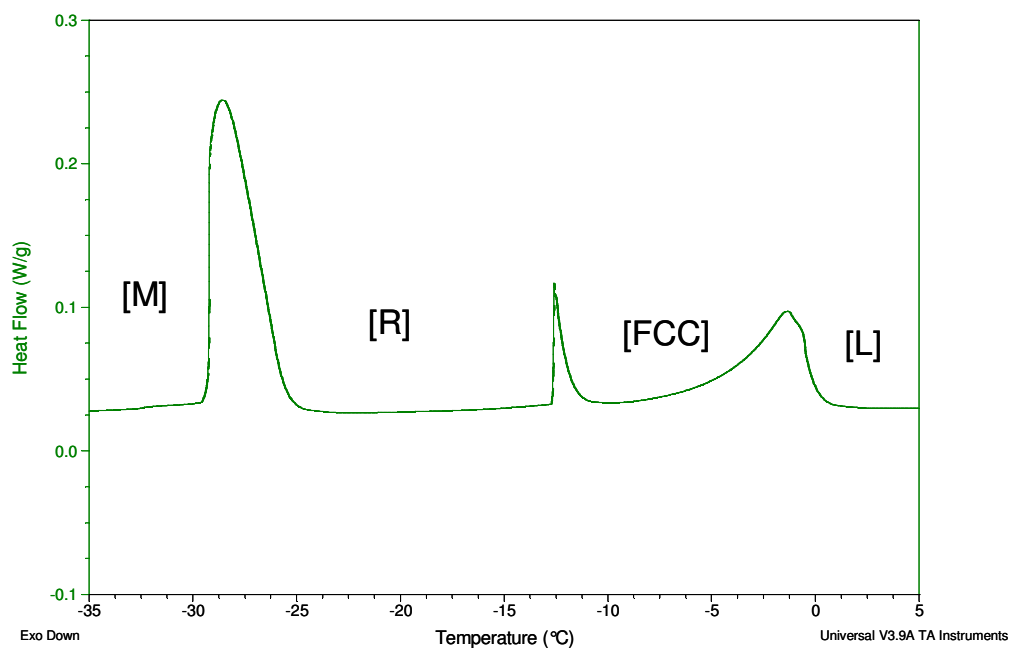


Figura IV.1: Termograma tipo para aleaciones con $X < 0.3$ (Corresponde a una muestra de $X=0.1$).

Propiedad ↓		X=0	X=0.10	X=0.20
M → R	$T_{\text{Transición}} / \text{K}$	238.13 ± 1.2	243.7 ± 1.5	252.2 ± 1.5
	$\Delta H_{\text{Transición}} / \text{Jmol}^{-1}$	4580 ± 229	3412 ± 151	2699 ± 135
R → FCC	$T_{\text{Transición}} / \text{K}$	260.33 ± 1.2	259.7 ± 1.5	257.7 ± 1.5
	$\Delta H_{\text{Transición}} / \text{Jmol}^{-1}$	515 ± 26	312 ± 15	205 ± 10
FCC → L	$T_{\text{Transición}} / \text{K}$	266.9 ± 1.0	268.9 ± 1.4	273.05 ± 1.4
	$\Delta H_{\text{Transición}} / \text{Jmol}^{-1}$	2031 ± 203	1442 ± 216	1477 ± 222

Tabla IV.1: Propiedades térmicas de las aleaciones con $X < 0.3$



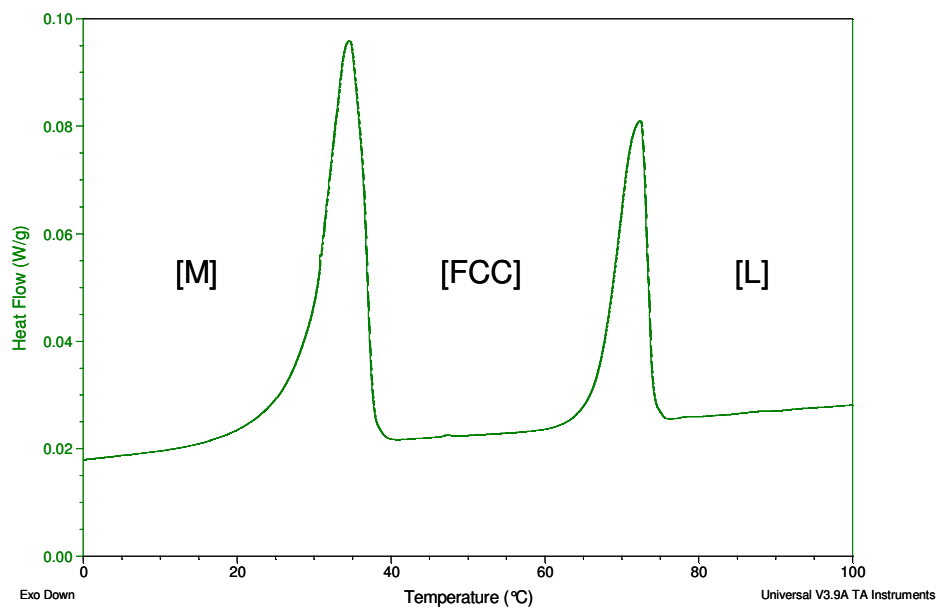


Figura IV.2: Termograma tipo para aleaciones con $X \geq 0.3$

Propiedad ↓		X=0.30	X=0.40	X=0.52	X=0.59
M → FCC	$T_{\text{Transición}}/\text{K}$	257.3 ± 1.5	268.1 ± 1.5	280.2 ± 1.5	288.0 ± 1.5
	$\Delta H_{\text{Transición}}/\text{Jmol}^{-1}$	3504 ± 175	2931 ± 124	3048 ± 133	3593 ± 180
FCC → L	$T_{\text{Transición}}/\text{K}$	285.4 ± 1.4		310.5 ± 1.4	317.9 ± 1.4
	$\Delta H_{\text{Transición}}/\text{Jmol}^{-1}$	1943 ± 291		2026 ± 304	1870 ± 281
Propiedad ↓		X=0.67	X=0.80	X=0.90	X=1
M → FCC	$T_{\text{Transición}}/\text{K}$	293.1 ± 1.5	301.5 ± 1.5	309.8 ± 1.5	319.2 ± 1.2
	$\Delta H_{\text{Transición}}/\text{Jmol}^{-1}$	3725 ± 186	4493 ± 225	5086 ± 254	6509 ± 325
FCC → L	$T_{\text{Transición}}/\text{K}$	326.6 ± 1.4	339.5 ± 1.4	352.7 ± 1.4	366.2 ± 1.0
	$\Delta H_{\text{Transición}}/\text{Jmol}^{-1}$	2174.3 ± 326	2350.8 ± 353	2674.1 ± 401	3558.5 ± 534

Tabla IV.2: Propiedades térmicas de las aleaciones tales que $X \geq 0.3$



En este caso se pueden observar sólo dos picos correspondientes a dos transiciones de fase como ocurre con el Br_4C . A partir de la variación de las temperaturas con la concentración y el orden magnitud de las variaciones de entalpía podemos establecer que estas aleaciones presentan únicamente las transiciones $\text{M} \rightarrow \text{FCC}$ y $\text{FCC} \rightarrow \text{L}$. Por tanto para estas concentraciones no existe fase romboédrica estable.

Las transiciones $\text{M} \rightarrow \text{FCC}$ y $\text{FCC} \rightarrow \text{L}$, tienen una temperatura de transición y una entalpía debida a la transición de fase, las cuales se presentan en la *tabla IV.2*.

IV.4 Medidas difractométricas

Las medidas difractométricas permitirán confirmar las asignaciones de fase que se han realizado a partir de las medidas térmicas y establecer relaciones de isomorfismo entre las diferentes fases de los compuestos puros.

En todas las concentraciones la primera señal obtenida en los termogramas se inicia a temperaturas superiores a 265 K, habiendo asignado estas señales a transiciones $\text{M} \rightarrow \text{FCC}$ o $\text{M} \rightarrow \text{R}$. Por consiguiente a temperaturas inferiores a 265 K las aleaciones se encontrarían en fase sólida. Las medidas de difracción se han realizado a 230 K en cuatro concentraciones equidistribuidas en el sistema binario. Los espectros de difracción corresponden a una estructura que se ha indexado como monoclinica con unos parámetros de red que varían con la concentración tal como se muestra en la *figura IV.3*. A partir de esta gráfica podemos concluir que hay formación continua de aleaciones entre ambos compuestos en la fase sólida de estructura monoclinica, verificándose a nivel de cristalográfico las condiciones de isomorfismo entre dichas.

Para establecer la existencia de la fase romboédrica se ha elegido una temperatura de 258 K, temperatura a la que a las concentraciones con $X < 0.3$ se les ha asignado esta fase. Los espectros obtenidos corresponden a una estructura romboédrica, cuyos parámetros de red en función de la concentración se representan en la *figura IV.4*.



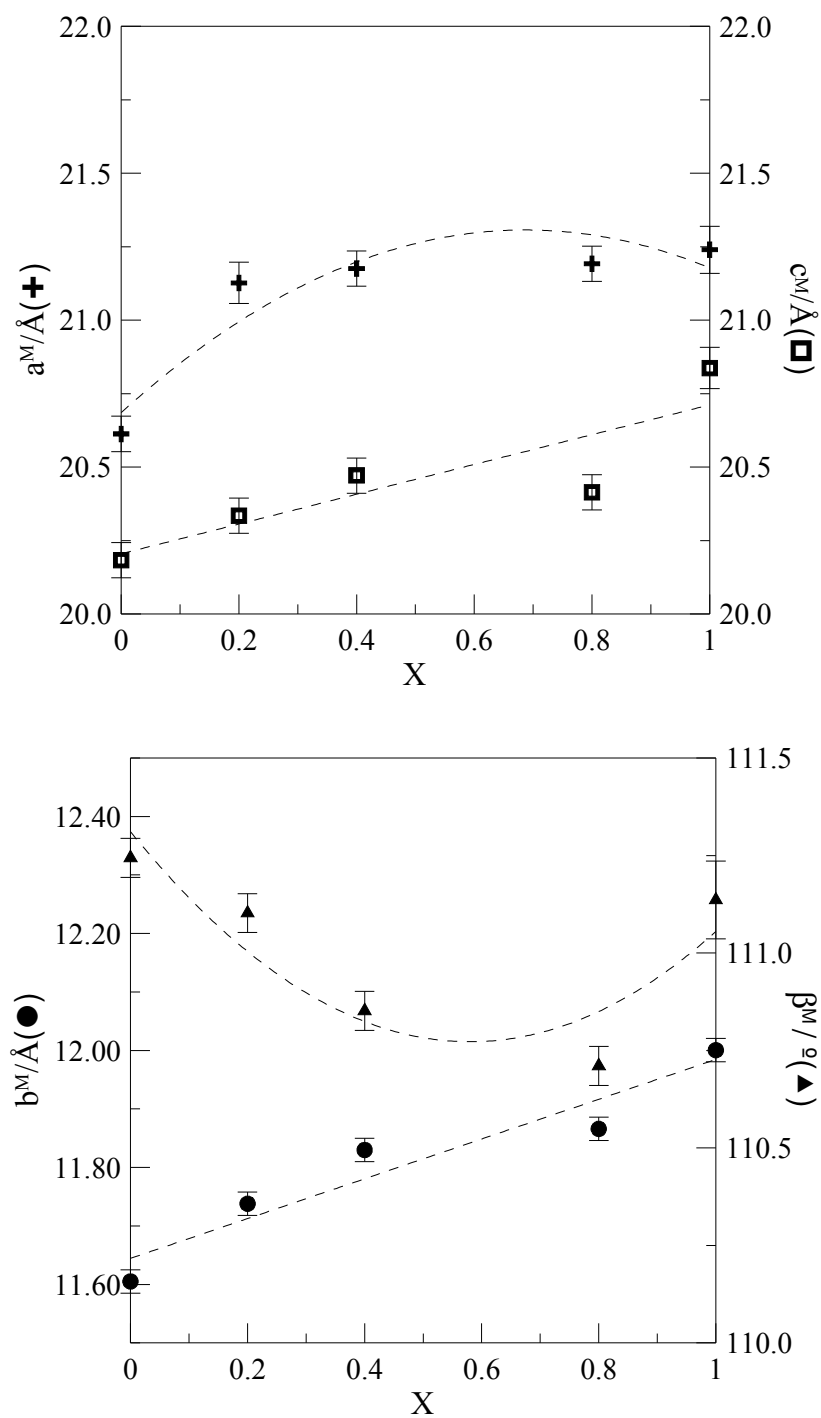


Figura IV.3: Parámetros cristalográficos de la fase monoclinica para el sistema $Cl_3BrC - Br_4C$



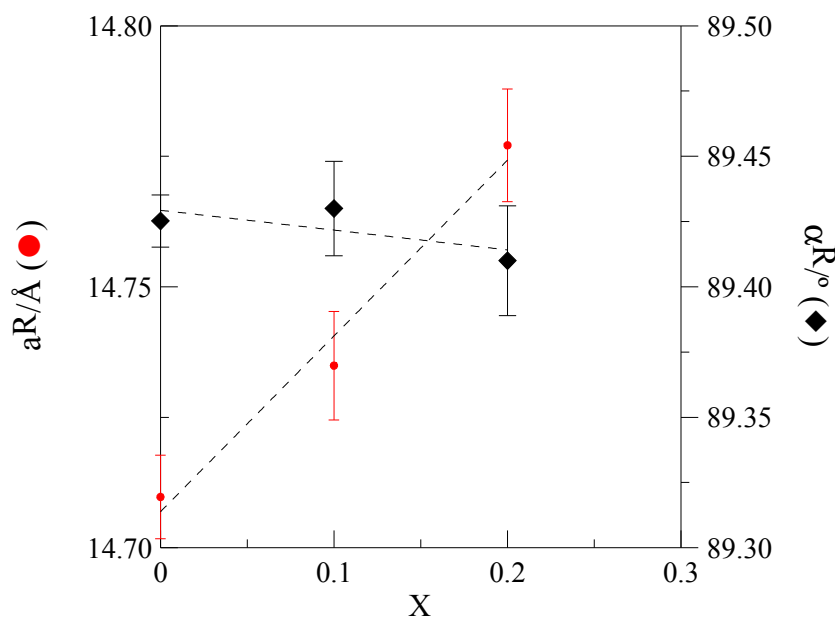


Figura IV.4: Parámetros cristalográficos de la fase romboédrica para el sistema $\text{Cl}_3\text{BrC} - \text{Br}_4\text{C}$

Por último en la figura IV.5 se presenta el parámetro de red de la fase FCC a una temperatura de 262 K, para todo el rango de concentraciones. Para poder medir a esta temperatura la fase FCC en concentraciones con $X \geq 0.4$ las muestras se sometieron al siguiente procedimiento: Las muestras se sitúan en fase líquida y posteriormente se enfrían hasta obtener la fase FCC. Debido a la elevada histéresis de la transición FCC-M la fase FCC se ha podido mantener metaestable hasta la temperatura de medida. Análogamente como ocurría con la fase monoclinica podemos concluir que existe formación de aleaciones FCC en todo el rango de concentraciones, verificándose también las condiciones de isomorfismo entre ambas fases FCC de los compuestos puros.

IV.5 Diagrama T-X experimental

A partir de los datos térmicos y cristalográficos relativos al sistema binario $\text{Cl}_3\text{BrC} - \text{Br}_4\text{C}$ se ha construido el diagrama de fases que se muestra en la figura IV.6.



En dicha figura se pueden observar los dominios de estabilidad de las fases existentes en el sistema. En lo que respecta a los dominios monofásicos hay formación continua de aleaciones para todo el rango de concentraciones en la fase sólida de baja temperatura, monoclínica y en la fase ODIC de simetría FCC. Por el contrario únicamente un estrecho rango de concentraciones, $0 \leq X < 0.3$, presentan dominio de la fase romboédrica.

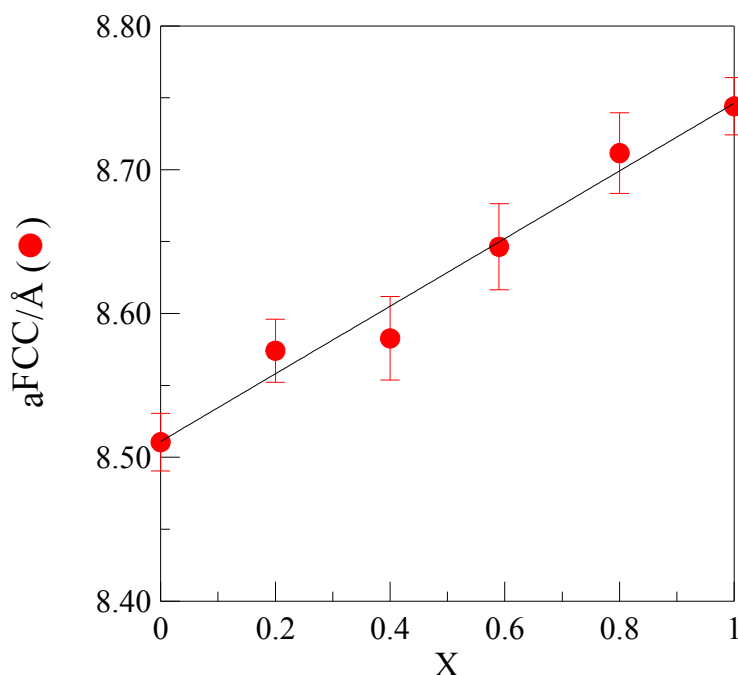


Figura IV.5: Parámetros cristalográficos de la fase FCC del sistema $Cl_3BrC - Br_4C$

Consecuentemente la fase que funde es la FCC para $0 \leq X \leq 1$ y las temperaturas de inicio de esta transición varían con X de manera continua entre aquéllas correspondientes a los compuestos puros. En lo que respecta a las transiciones entre la fase monoclínica y las fases ODIC el diagrama presenta un invariante eutectoide que se sitúa a una temperatura en torno a los 258 K en un estrecho rango de concentraciones, $0.2 < X < 0.3$.

Las variaciones de entalpía asociadas a las transiciones se muestran en la *figura IV.7*.

En esta figura se observa que las transiciones entre la fase monoclínica y cualquiera de las dos fases ODIC son las más energéticas, correspondiendo las mínimas variaciones de entalpía a la transición entre ambas fases ODIC.



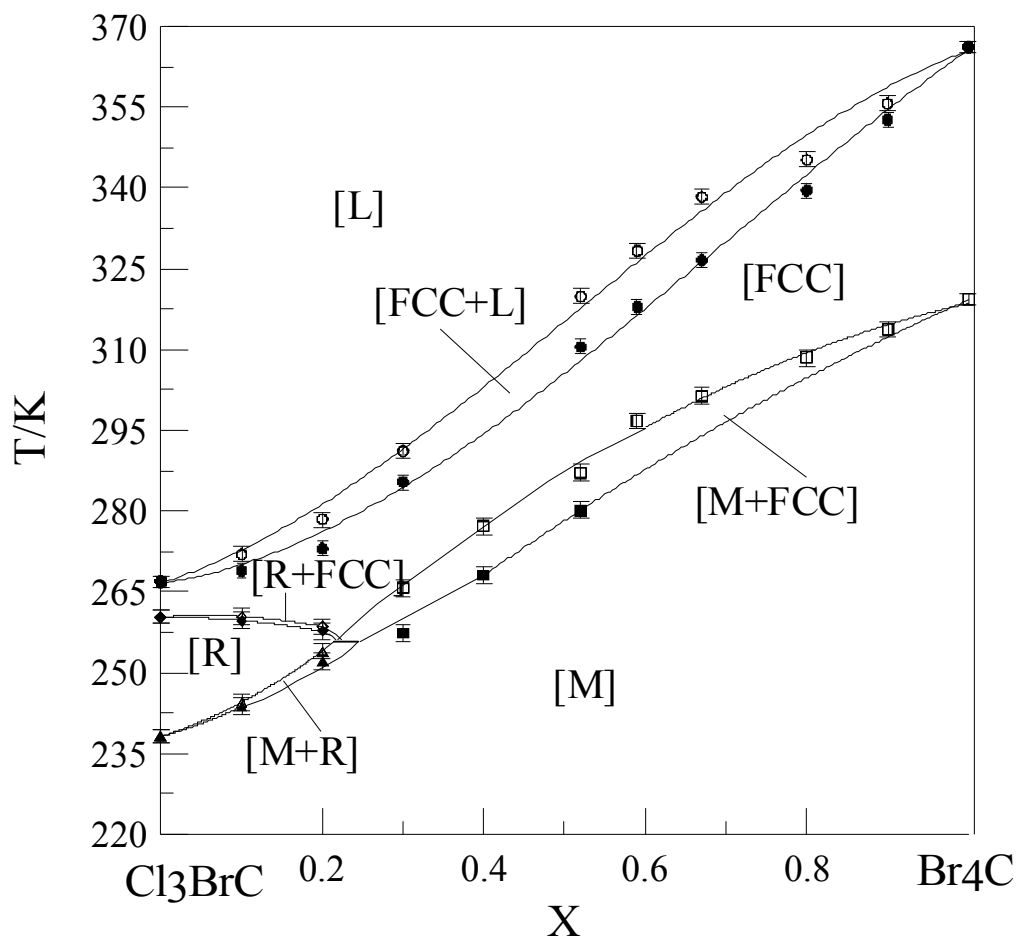


Figura IV.6 Diagrama T-X del sistema binario $\text{Cl}_3\text{BrC} - \text{Br}_4\text{C}$

IV.6 Concepto de isomorfismo e interpretación del diagrama binario.

En el primer capítulo se introdujo el concepto de isomorfismo cruzado, concepto ligado a la interpretación de diagramas de fases binarios que presentan invariantes como sería el caso de este sistema. A la temperatura del invariante (M, R, FCC) tendría lugar la intersección de dos dominios bifásicos simples en nuestro caso M+FCC y R+FCC cuyas temperaturas de inicio varían de manera continua a lo largo de todo el dominio de concentraciones entre las correspondientes temperaturas de transición de los compuestos puros. En nuestro caso el dominio M+FCC comenzaría a la temperatura de transición de la fase M a la fase FCC del Cl_3BrC , metaestable para este compuesto y acabaría en la transición de la fase M



a la fase FCC del Br_4C , estable para este último. Evidentemente esta interpretación implica que las aleaciones $0 \leq X < 0.3$ presentan un equilibrio $\text{M}+\text{FCC}$ metaestable y consecuentemente estos dominios bifásicos presentan una zona estable y otra metaestable. Análogamente para el equilibrio $\text{R}+\text{FCC}$, éste se inicia en la transición $\text{R}-\text{FCC}$ del Cl_3BrC que es estable y finaliza en la misma transición metaestable del Br_4C . Estas temperaturas metaestables se obtienen a partir de la extrapolación de la parte estable del equilibrio bifásico.

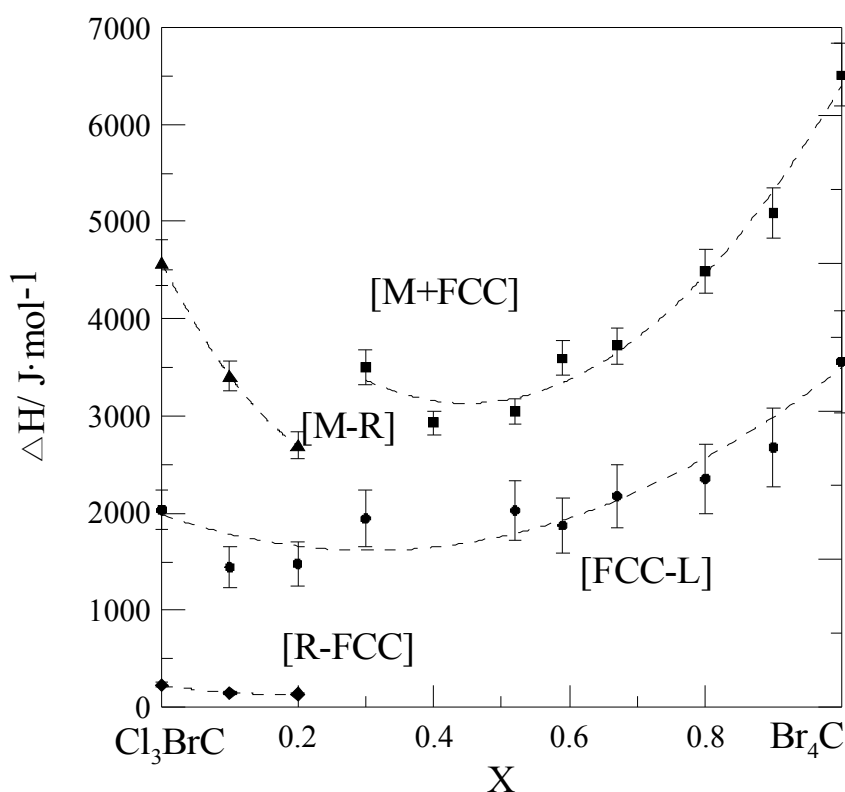


Figura IV.7 Variaciones de entalpías asociadas a las transiciones

del sistema binario $\text{Cl}_3\text{BrC} - \text{Br}_4\text{C}$

En la figura IV.8 se representan los anteriores equilibrios con las extrapolaciones a realizar para obtener las temperaturas de transición metaestables correspondientes a los compuestos puros. Evidentemente el error en el valor de la temperatura obtenido dependerá del número de valores del que dispongamos para realizar la extrapolación, en nuestro caso la extrapolación con mayor grado de fiabilidad será la correspondiente a la transición $\text{M}-\text{FCC}$ del Cl_3BrC . En el caso de los equilibrios $\text{R}+\text{FCC}$ o $\text{M}+\text{R}$ además del anterior procedimiento disponemos de la información del diagrama $\text{P}-\text{T}$ del Br_4C .



Esta información adicional nos permite establecer la compatibilidad de las extrapolaciones.

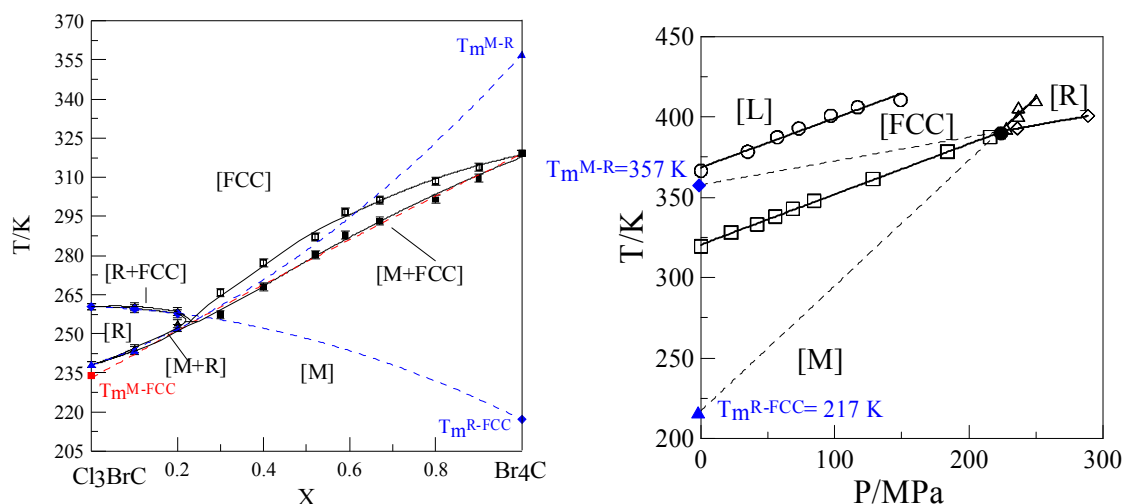


Figura IV.8 Diagrama parcial del sistema $\text{Cl}_3\text{BrC} - \text{Br}_4\text{C}$ con las extrapolaciones metaestables de los dominios $[M+FCC]$, $[M+R]$ y $[R+FCC]$. Diagrama P - T del Br_4C con los valores de temperaturas de transición extrapolados a presión atmosférica.

En lo que respecta a las variaciones de entalpía asociadas a dichas transiciones metaestables estas se obtienen de forma análoga a las temperaturas mediante la extrapolación de los datos disponibles para la parte estable del diagrama. En la figura III.9 se representan los valores de variaciones de entalpía correspondientes a las transiciones M-FCC, M-R y R-FCC.

En la transición M-FCC se han representado junto a los valores de entalpía correspondientes a las aleaciones estables ($0.3 \leq X \leq 1$) aquéllas que corresponderían a las aleaciones metastables $0 \leq X \leq 0.2$ obtenidas mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H^{\text{M-FCC}} = \Delta H^{\text{M-R}} + \Delta H^{\text{R-FCC}}$$

donde se ha despreciado la contribución debida a la capacidad calorífica.

El valor obtenido por extrapolación para la variación de entalpía de la transición M-FCC del Cl_3BrC difiere en torno a un 10 % del valor que se obtendría para el compuesto empleando la suma anterior.

En el caso de la transición R-FCC, al extrapolar la variación de entalpía correspondiente a la transición metastable del Br_4C , se ha considerado el valor de $433 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtenido



mediante la ecuación de Clausius–Clapeyron. Este valor sería compatible con aquél obtenido por extrapolación.

Al disponer para el Br_4C , de una estimación del valor de $\Delta H^{\text{R-FCC}}$ y del valor medido para $\Delta H^{\text{M-FCC}}$ se puede evaluar la variación de entalpía para la transición metastable M-R mediante la ecuación anterior. El valor obtenido, $6086\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, se ha representado en la figura IV.9.

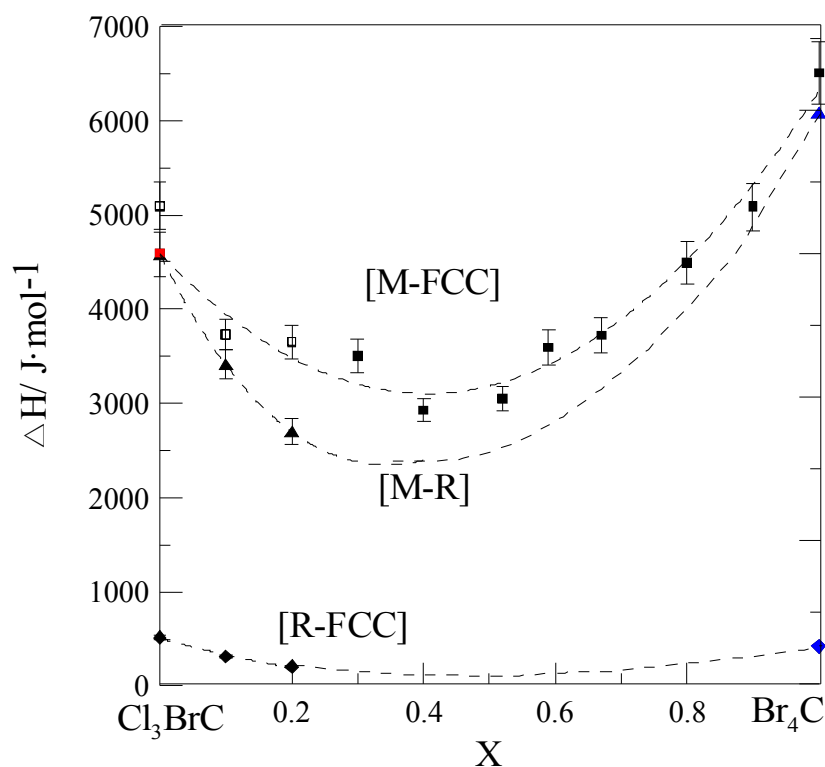


Figura IV.9 Variaciones de entalpías asociadas a las transiciones del sistema binario Cl_3BrC – Br_4C con las extrapolaciones correspondientes a las transiciones metaestables.



Capítulo V : Conclusiones

→ Se ha analizado el polimorfismo del tetrabromuro de carbono (Br_4C) a presión ordinaria así como a presiones inferiores a 300 MPa. A presión ordinaria se han determinado las temperaturas y las variaciones de entalpía de la transición entre la fase de monoclinica de baja temperatura, M (de simetría C2/c , $Z=32$), y la fase desordenada orientacionalmente (fase plástica) de alta temperatura (de simetría cúbica centrada en las caras, FCC). Mediante la difracción de rayos X se ha determinado la variación de los parámetros de red de todas las fases sólidas en función de la temperatura, valores que han permitido obtener la variación de volumen para la transición M-FCC

→ Se ha determinado el diagrama experimental presión-volumen-temperatura del tetrabromuro de carbono y, a partir del mismo, el diagrama presión-temperatura. Se ha puesto de manifiesto la existencia de una nueva fase de alta presión que da lugar a un punto triple [M+R+FCC] (224.4 MPa, 390.6 K).

→ En la segunda parte del trabajo se ha determinado experimentalmente el sistema binario entre el triclorobromometano (BrCl_3C) y el Br_4C . A partir de la caracterización térmica y cristalográfica de las aleaciones moleculares se ha puesto de manifiesto la existencia de isomorfismo entre las fases monoclinicas de baja temperatura así como de las fases desordenadas orientacionalmente (FCC) de alta temperatura.

→ La utilización del formalismo del isodimorfismo cruzado ha permitido inferir la existencia de una fase desordenada orientacionalmente de simetría romboédrica en el Br_4C , cuya temperatura de transición a la fase desordenada orientacionalmente FCC sería de 217 K.

→ La extrapolación del equilibrio [R+FCC], obtenido a alta presión en el diagrama presión-temperatura, a presión ordinaria da como resultado una temperatura virtualmente idéntica, lo que ha permitido asignar la simetría de la nueva fase de alta presión. Los valores de entalpía y variaciones de volumen obtenidos para los equilibrios en que participa la nueva fase confirman este resultado, disponiendo así de un conjunto de propiedades termodinámicamente coherentes.



En conclusión, se demuestra que es posible la inducción del polimorfismo a alta presión y, en consecuencia, la obtención de la topología de los diagramas presión-temperatura, así como de las propiedades termodinámicas de fases experimentalmente no asequibles a presión ordinaria, a partir de diagramas de fase binarios entre compuestos con moléculas similares realizados a presión ordinaria.



Capítulo VI : Costes del proyecto y presupuesto

Compuestos de partida.....

Cl ₃ BrC	100 g	83 €
Br ₄ C	100 g	117 €

Dispositivos experimentales.....

Caracterización por TA (30€/h)	120 h	3.600 €
Caracterización por difracción de rayos X (70€/h)	45 h	3.150 €
Caracterización por dilatómetro de alta presión (30€/h)	240 h	7.200 €

Personal.....

Técnico de difracción (30€/h)	45 h	1.350 €
Técnico del TA (24€/h)	120 h	2.880 €
Técnico del dilatómetro de alta presión (24€/h)	240 h	5.760 €
Proyectista (30€/h)	200 h	9.000 €

Total..... 24.140 €



Capítulo VII : Impacto Ambiental y medidas de seguridad

VII.1 Seguridad e impacto ambiental del tetrabromuro de carbono¹

TETRABROMURO DE CARBONO

ICSC: 0474



TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	<i>No combustible. En caso de incendio desprende humos tóxicos.</i>		<i>En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.</i>
EXPOSICION		<i>¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO! ¡HIGIENE Estricta!</i>	
• INHALACION	<i>Tos, somnolencia, pesadez, dificultad respiratoria, dolor de garganta (Síntomas de efectos no inmediatos: véanse Notas).</i>	<i>Extracción localizada o protección respiratoria.</i>	<i>Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y someter a atención médica.</i>



• PIEL	<i>Enrojecimiento, graves quemaduras cutáneas, dolor.</i>	<i>Guantes protectores, traje de protección.</i>	<i>Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y solicitar atención médica.</i>
• OJOS	<i>Enrojecimiento, dolor, visión borrosa.</i>	<i>Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.</i>	<i>Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.</i>
• INGESTION	<i>Dolor abdominal, diarrea, pesadez, dolor de garganta.</i>	<i>No comer, beber ni fumar durante el trabajo.</i>	<i>Enjuagar la boca, dar abundante agua para beber y someter a atención médica.</i>

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro. (Protección personal adicional: respirador de filtro P2 para partículas nocivas).	Separado de alimentos y piensos.	NO transportar con alimentos y piensos. Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III

Datos	ESTADO FISICO; ASPECTO Cristales incoloros.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.
	PELIGROS FISICOS	RIESGO DE INHALACION La evaporación a 20°C es despreciable. Sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por dispersión.
Importantes	PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone en contacto con una llama o con una superficie caliente, formando gases tóxicos (bromo). Cuando se mezcla con litio, estalla por choque.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de la sustancia puede
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 0.1 ppm; 1.4 mg/m ³ (ACGIH 1990-1991).	



	<p>TLV (como STEL): 0.3 ppm; 4.1 mg/m³ (ACGIH 1990-1991).</p> <p>originar jadeo (edema de pulmón). La sustancia puede tener efectos sobre el sistema nervioso, hígado, y riñones. La exposición a altas concentraciones puede producir pérdida del conocimiento.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede tener efectos sobre el hígado.</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición: 190 °C Punto de fusión: 90 °C Densidad relativa (agua = 1): 3.42</p> <p>Solubilidad en agua: Ninguna Presión de vapor, kPa a 96 °C: 5.33 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 11.4</p>
DATOS AMBIENTALES	
NOTAS	
<p>Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto a menudo hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. NO utilizar cerca de un fuego, una superficie caliente o mientras se trabaja en soldadura.</p>	



VII.1 Seguridad e impacto ambiental del bromotriclorometano¹

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad o empresa

1.1 Identificación de la sustancia o del preparado

Denominación:
Bromotriclorometano

1.2 Uso de la sustancia o preparado:

Para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

2. Composición/Información de los componentes

Denominación: Bromotriclorometano
Fórmula: CBrCl₃ M.=198,27 CAS [75-62-7]
Número CE (EINECS): 200-886-0

3. Identificación de los peligros

Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel.

4. Primeros auxilios

4.1 Indicaciones generales:

En caso de pérdida del conocimiento nunca dar a beber ni provocar el vómito.

4.2 Inhalación:

Trasladar a la persona al aire libre.

4.3 Contacto con la piel:

Lavar abundantemente con agua. Quitarse las ropas contaminadas.

4.4 Ojos:



Lavar con agua abundante (mínimo durante 15 minutos),
manteniendo los párpados abiertos. Pedir atención médica.

4.5 Ingestión:

Beber agua abundante. Provocar el vómito. Pedir atención médica.

5. Medidas de lucha contra incendio

5.1 Medios de extinción adecuados:

Agua. Dióxido de carbono (CO₂). Espuma. Polvo seco.

5.2 Riesgos especiales:

Incombustible. En caso de incendio pueden formarse vapores
tóxicos de HBr, HCl. Los vapores son más pesados que el aire, por
lo que pueden desplazarse a nivel del suelo.

6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental

6.1 Precauciones individuales:

6.2 Precauciones para la protección del medio ambiente:

Prevenir la contaminación del suelo, aguas y desagües.

6.3 Métodos de recogida/limpieza:

Recoger con materiales absorbentes (Absorbente General Panreac,
Kieselguhr, etc.) o en su defecto arena o tierra secas y depositar en
contenedores para residuos para su posterior eliminación de
acuerdo con las normativas vigentes. Limpiar los restos con agua
abundante.

7. Manipulación y almacenamiento

7.1 Manipulación:

Manipular bajo campana extractora.



7.2 Almacenamiento:

Recipientes bien cerrados. En local bien ventilado. En lugar fresco. Ambiente seco.

8. Controles de exposición/protección personal**8.1 Medidas técnicas de protección:**

8.2 Control límite de exposición:

8.3 Protección respiratoria:

En caso de formarse vapores/aerosoles, usar equipo respiratorio adecuado.

8.4 Protección de las manos:

Usar guantes apropiados

8.5 Protección de los ojos:

Usar gafas apropiadas.

8.6 Medidas de higiene particulares:

Quitarse las ropas contaminadas. Usar ropa de trabajo adecuada. Lavarse manos y cara antes de las pausas y al finalizar el trabajo. No inhalar la sustancia.

8.7 Controles de la exposición del medio ambiente:

Cumplir con la legislación local vigente sobre protección del medio ambiente.



El proveedor de los medios de protección debe especificar el tipo de protección que debe usarse para la manipulación del producto, indicando el tipo de material y, cuando proceda, el tiempo de penetración de dicho material, en relación con la cantidad y la duración de la exposición.

9. Propiedades físicas y químicas

Aspecto:

Líquido transparente e incoloro.

Olor:

Característico.

Punto de ebullición :105°C

Punto de fusión : -6°C

Presión de vapor: (25°C) 49 hPa

Densidad (20/4): 2,01

Solubilidad: Insoluble en agua. Soluble en alcohol y éter.

10. Estabilidad y reactividad

10.1 Condiciones que deben evitarse:

10.2 Materias que deben evitarse:

Metales ligeros.

10.3 Productos de descomposición peligrosos:

10.4 Información complementaria:



11. Información toxicológica	
11.1 Toxicidad aguda:	-----
11.2 Efectos peligrosos para la salud:	<p>Los datos de que disponemos no son suficientes para una correcta valoración toxicológica. En base a las propiedades fisico-químicas, las características peligrosas probables son:</p> <p>En contacto con la piel: Irritaciones.</p> <p>Por contacto ocular: Irritaciones.</p> <p>No se descartan otras características peligrosas. Observar las precauciones habituales en el manejo de productos químicos.</p>
12. Información Ecológica	
12.1 Ecotoxicidad :	<p>12.2.1 - Test EC₅₀ (mg/l) :</p> <p>Bacterias=1-10 ; Clasificación : Extremadamente tóxico.</p> <p>Organismos hidrológicos=1-10 ; Clasificación : Extremadamente tóxico.</p> <p>12.2.2 - Medio receptor :</p> <p>Riesgo para el medio acuático = Alto</p> <p>Riesgo para el medio terrestre = Alto</p> <p>12.2.3 - Observaciones :</p> <p>Ecotoxicidad aguda y crónica en la zona de vertido.</p>
12.2 Degradabilidad :	<p>12.3.1 - Test :-----</p> <p>12.3.2 - Clasificación sobre degradación biótica :</p> <p>DBO₅/DQO Biodegradabilidad = -----</p> <p>12.3.3 - Degradación abiótica según pH : -----</p> <p>12.3.4 - Observaciones :</p> <p>Datos no disponibles.</p>
12.3 Acumulación :	



12.4.1 - Test :

12.4.2 - Bioacumulación :

Riesgo = -----

12.4.3 - Observaciones :

Datos no disponibles.

12.4 Otros posibles efectos sobre el medio natural :

No permitir su incorporación al suelo ni a acuíferos. Producto contaminante del agua.

13. Consideraciones sobre la eliminación

13.1 Sustancia o preparado:

En la Unión Europea no están establecidas pautas homogéneas para la eliminación de residuos químicos, los cuales tienen carácter de residuos especiales, quedando sujetos su tratamiento y eliminación a los reglamentos internos de cada país. Por tanto, en cada caso, procede contactar con la autoridad competente, o bien con los gestores legalmente autorizados para la eliminación de residuos. 2001/573/CE: Decisión del Consejo, de 23 de julio de 2001, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE de la Comisión en lo relativo a la lista de residuos.

Directiva 91/156/CEE del Consejo de 18 de marzo de 1991 por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos. En España: Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. Publicada en BOE 22/04/98.

ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. Publicada en BOE 19/02/02.

13.2 Envases contaminados:

Los envases y embalajes contaminados de sustancias o preparados peligrosos, tendrán el mismo tratamiento que los propios productos contenidos.

Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994, relativa a los envases y residuos de envases. En España: Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. Publicada en BOE 25/04/97.

Real Decreto 782/1998, de 30 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 11/1997, de 24



de abril, de Envases y Residuos de Envases. Publicado en BOE 01/05/98.

14. Información relativa al transporte

Terrestre (ADR):

Denominación técnica: LÍQUIDO ORGÁNICO TÓXICO, N.E.P.

ONU 2810 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: III

Marítimo (IMDG):

Denominación técnica: LÍQUIDO ORGÁNICO TÓXICO, N.E.P.

ONU 2810 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: III

Aéreo (ICAO-IATA):

Denominación técnica: Líquido tóxico, orgánico, n.e.p.

ONU 2810 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: III

Instrucciones de embalaje: CAO 618 PAX 611

15. Información reglamentaria

Etiquetado según Directiva de la CE



Símbolos:

Indicaciones de peligro: Nocivo

Frases R: 20/21/22 Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel.

Frases S: 36/37 Use sense indumentaria y guantes de protección adecuados.

16. Otras informaciones

Número y fecha de la revisión: 0 18.12.02

Los datos consignados en la presente Ficha de Datos de Seguridad, están basados en nuestros actuales conocimientos, teniendo como único objeto informar sobre aspectos de seguridad y no garantizándose las propiedades y características en ella indicadas.



¹ Información obtenida de las Fichas Internacionales de Seguridad Química proporcionada por el ministerio de trabajo y asuntos sociales en su página web:

<http://www.mtas.es/>

